

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean - Claude BAILLY

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié d'Enseignement ès Sciences Physiques

Docteur de Spécialité en Cinétique Chimique

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ECHANGE ISOTOPIQUE
DE L'OXYGENE ENTRE L'OXYDE DE NICKEL ET LES GAZ
DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

S. J. TEICHNER

E. ROTH

Y. TRAMBOUZE

} Examineurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3°)

1966



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0040

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Jean- Claude BAILLY

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié d'Enseignement ès Sciences Physiques

Docteur de Spécialité en Cinétique Chimique

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ECHANGE ISOTOPIQUE
DE L'OXYGENE ENTRE L'OXYDE DE NICKEL ET LES GAZ
DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen

MM. M. PRETTRE Président

S. J. TEICHNER

E. ROTH

Y. TRAMBOUZE

} Examinateurs

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20, Rue François-Garcin — LYON (3°)

1966

2325117



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires .

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen .

M. BRACONNIER.

Assesseurs .

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs .

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTHIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique

MM. BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la
	Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S. P. C. N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire.

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C. S. U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maitres de Conférences.

MM.	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	SCHMITT	Physique C. P. E. M.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques
	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale
	COLOBERT	Physiologie
	AUBIN	Analyse numérique
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C. S. U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle	LAMOURE	Biologie végétale
	PORTHAULT	Chimie C. S. U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire

Maitre de Conférences adjoint.

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif.

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal honoraire .

M.	ROUX
----	------

A la mémoire de mon Père.

A Monsieur le Professeur M. PRETTRE

Membre correspondant de l'Institut

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse

Hommage de profond respect
et de vive gratitude .

A Monsieur S. J. TEICHNER
Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

En témoignage de mon respect
et de ~~ma~~ reconnaissance.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ECHANGE ISOTOPIQUE
DE L'OXYGENE ENTRE L'OXYDE DE NICKEL ET LES GAZ
DE LA REACTION D'OXYDATION DE L'OXYDE DE CARBONE

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1961 à 1966 à l'Institut de Recherches sur la Catalyse à Villeurbanne.

Nous tenons à exprimer à son Directeur, Monsieur le Professeur PRETTRE, notre gratitude pour la bienveillance avec laquelle il nous a accueilli dans ses laboratoires.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur TEICHNER qui a orienté et guidé nos recherches, en critiquant et en discutant nos résultats et nos interprétations.

Nous remercions Monsieur le Professeur ROTH et Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury de thèse.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique; nous sommes très heureux d'exprimer notre reconnaissance à Messieurs ROTH et DIRIAN pour l'intérêt qu'ils nous ont témoigné au cours de nos travaux.

Il nous est tout spécialement agréable de remercier Madame ROULLET et Monsieur DUCARME, tant pour la qualité de leur collaboration à l'intérieur du service de Spectrométrie de Masse que pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer.

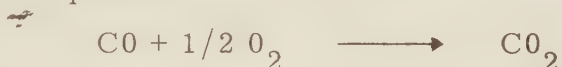
Nous ne saurions oublier les nombreuses et utiles discussions que nous avons eues avec Monsieur GRAVELLE.

Nous adressons nos remerciements à tous ceux qui nous ont apporté leur concours; que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie.

INTRODUCTION .

Les oxydes métalliques sont souvent utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'oxydation. L'oxyde de nickel, NiO, est un solide déjà largement étudié, dont les propriétés sont relativement faciles à suivre du fait de sa stabilité (1). Il peut catalyser l'oxydation de l'oxyde de carbone dès la température ambiante.

Cette oxydation catalytique est représentée de façon globale par l'équation :



mais, dans le mécanisme détaillé, il est nécessaire de considérer l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur et l'interaction des espèces superficielles formées.

Les modifications superficielles subies par l'oxyde de nickel au cours de la réaction d'oxydation ou pendant l'action des réactifs isolés ou du produit de la réaction, s'accompagnent le plus souvent de la variation de certaines propriétés physiques du solide. L'étude de ces variations doit permettre de dégager les étapes du mécanisme réel de l'action catalytique. Des modifications de poids et de résistivité se produisant au cours d'une adsorption ou d'une réaction de surface (2, 3, 4), ainsi que des mesures de chaleurs d'adsorption des réactifs par le catalyseur (5), permettent ainsi de suivre l'évolution subie par l'oxyde de nickel.

Une autre méthode consiste à étudier l'échange isotopique d'oxygène entre le catalyseur et les réactifs gazeux adsorbés à la surface. Cette étude d'échange isotopique peut, entre autres, permettre de montrer dans quelle mesure l'oxygène superficiel réticulaire de NiO intervient au cours de la réaction d'oxydation .

Elle consiste à vérifier si les gaz O_2 , CO ou CO_2 adsorbés à la surface de l'oxyde peuvent échanger leurs atomes d'oxygène avec le solide, à la température ambiante qui est celle de la réaction catalytique .

Diverses théories de la chimisorption et de la catalyse basées sur le facteur électronique (nature des forces actives en chimisorption, transfert électronique entre le solide et l'adsorbat etc. . .) traitent la surface du catalyseur comme une structure rigide, d'énergie uniforme, sans mobilité des atomes ou ions superficiels aux températures des réactions catalytiques (6, 7).

Dans le cas de réactions simples sur des surfaces métalliques, le facteur électronique a permis de relier la structure et l'activité du catalyseur (6) . Par contre, il n' a pas été possible d'obtenir de confirmation systématique et générale de l'intervention du facteur électronique dans le cas des oxydes métalliques (7). Ceci peut s'expliquer, entre autres, par le fait que les théories proposées négligent le rôle que l'oxygène superficiel du réseau de l'oxyde solide peut jouer au cours de la réaction catalytique impliquant de l'oxygène en phase gazeuse.

Une étude détaillée de l'interaction entre la surface et les gaz chimisorbés, faite par GARNER et son école (8), montre que sur certains oxydes des métaux de transition et ceux proches du groupe de transition, la réaction d'oxydation de CO fait intervenir l'oxygène du solide, la surface de celui-ci étant alternativement réduite par CO et oxydée par l'oxygène adsorbé. C'est ainsi que dès la température ambiante Cu_2O montre une grande mobilité des ions oxygène superficiels .

Le but des recherches entreprises dans le présent travail est l'étude de la labilité de la surface d'un oxyde métallique l'oxyde de nickel, par l'intermédiaire des réactions d'échange de l'oxygène entre la phase gazeuse (CO, O_2 , CO_2) et le solide catalyseur à la température ambiante . La méthode est celle de l'échange isotopique de l'oxygène enrichi en isotope 18.

Le premier travail démontrant la mobilité superficielle de l'oxygène réticulaire d'oxydes solides à l'aide de l'isotope 18 de l'oxygène, est celui de MORITA et TITANI (9) datant de 1938 . Ces auteurs ont montré que , d'une part, l'oxygène superficiel de certains oxydes s'échange aisément soit avec l'oxygène gazeux soit avec la vapeur d'eau, et que d'autre part ce même échange intervenant entre l'oxygène gazeux et la vapeur d'eau est catalysé par ces oxydes

Les résultats obtenus n'étaient que qualitatifs et il n'avait pas été possible d'étudier la réaction quand celle-ci concerne

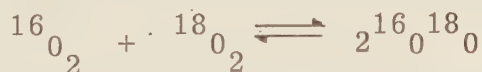
exclusivement la couche superficielle de l'oxyde. Les mêmes remarques s'appliquent aux travaux d'ALLEN et LAUDER (10), ainsi qu'à ceux de certains chercheurs soviétiques (11) .

L'oxygène 18 a été souvent utilisé par des auteurs tels que KEIER (12), KLIER (13), WINTER (14), BORESKOV (15) etc... pour étudier l'échange isotopique de cet élément sur divers oxydes métalliques, et l'oxyde de nickel a déjà fait l'objet de nombreux travaux.

Mme KEIER (16) utilise un oxyde de nickel obtenu par décomposition du carbonate à 900°C. WINTER décompose le carbonate à 800°C ou le nitrate à 650°C. Les oxydes ainsi obtenus sont fortement frittés, possèdent une faible surface spécifique et un excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie. L'oxyde utilisé par BORESKOV (17) a une surface spécifique de 8 m²/g seulement. Par contre KLIER utilisant un oxyde stœchiométrique de grande surface spécifique (100 m²/g) obtenu par décomposition de l'hydroxyde de nickel selon la méthode de TEICHNER (2, 18, 19), étudie les réactions d'échange de ¹⁸O entre CO gazeux, CO₂ gazeux et l'oxyde de nickel (13) .

A notre connaissance, l'étude de la réaction d'échange de ¹⁸O entre l'oxygène gazeux et ce même oxyde de nickel, de grande surface spécifique, n'a pas encore été faite. Les réactions d'échange de ¹⁸O entre CO gazeux, CO₂ gazeux et cet oxyde de nickel ont été par ailleurs peu étudiées (20, 21), l'oxygène 18 se trouvant dans le réseau de l'oxyde. Aussi nous a-t-il semblé intéressant d'entreprendre l'étude de ces réactions et de marquer les gaz avec l'oxygène 18.

Les réactions d'échange isotopique de l'oxygène dites réactions d'échange homomoléculaire selon les équations :



sans participation de l'oxygène du solide ne seront pas étudiées.

Leur importance pour l'étude du mécanisme des réactions d'oxydation en catalyse hétérogène ne doit cependant pas être négligée, des renseignements sur la nature des espèces chimisorbées pouvant en être dégagés. Ces réactions ont été peu étudiées jusqu'à maintenant, vraisemblablement à cause des difficultés rencontrées pour obtenir de l'oxygène gazeux à forte teneur en isotope 18. Les premiers résultats publiés datent de 1954 et sont dus à WINTER (22). Des chercheurs soviétiques se sont également intéressés à ces réactions (23).

La réaction d'échange isotopique hétéromoléculaire intervenant à des températures plus élevées que la réaction d'échange homomoléculaire, l'influence de cette dernière pour la détermination des teneurs isotopiques de la phase gazeuse en cours de réaction a été éliminée en utilisant des gaz contenant des molécules $^{18}\text{O}_2$ et C^{18}O_2 en proportions négligeables, les molécules isotopiques étant principalement $^{16}_{18}\text{O}_0$, $^{12}_{16}\text{C}^{16}_{18}\text{O}_0$, $^{12}_{16}\text{C}^{16}_0$ et $^{12}_{18}\text{C}^{18}_0$.

Des résultats généraux concernant l'étude de ces deux réactions d'échange homo et hétéromoléculaires de l'oxygène gazeux sur divers oxydes métalliques ont été publiés par WINTER (24), BORESKOV (25) et KLIER (26).

CHAPITRE I

ETUDE MATHEMATIQUE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE.

I. GENERALITES SUR LA REACTION D'ECHANGE .

L'étude de la réaction d'échange isotopique entre l'oxyde de carbone, l'oxygène, le gaz carbonique, et l'oxygène réticulaire de NiO a été faite en utilisant des gaz enrichis en isotope 18 de l'oxygène, l'oxyde de nickel contenant principalement Ni ^{16}O .

Lorsque le réactif gazeux est mis en présence du solide une fraction du gaz s'adsorbe à la surface de NiO et participe à l'échange avec les atomes du solide, puis se désorbe et repasse en phase gazeuse. La réaction d'échange se fait nécessairement par l'intermédiaire de la phase adsorbée à la surface du solide. Si l'échange a lieu et si les espèces adsorbées peuvent se désorber une variation de la teneur en ^{18}O dans la phase gazeuse est observée.

L'étude de la composition de la phase adsorbée est également intéressante car les espèces adsorbées peuvent participer à l'échange isotopique sans pouvoir repasser en phase gazeuse.

Différents processus déterminent la vitesse d'une réaction intervenant à la surface d'un catalyseur solide, le processus le plus lent imposant sa vitesse. Ainsi est-il possible de citer :

- La diffusion des réactifs vers la surface solide ou à partir de celle-ci, qu'il s'agisse d'une diffusion moléculaire, dans le réseau, ou d'une migration superficielle des espèces adsorbées.
- L'adsorption des réactifs,
- La réaction proprement dite,
- La désorption des produits de la réaction.

La réaction d'échange peut être représentée par l'équilibre suivant :



où 0_s et 0_g sont respectivement les espèces réagissantes du solide et du gaz.

Dans le cas particulier de l'oxyde de nickel, la réaction d'échange sera :

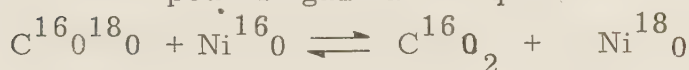
- pour l'oxyde de carbone :



- pour l'oxygène gazeux :



- pour le gaz carbonique :



2. ORDRE DE LA REACTION D'ECHANGE .

McKAY (27) a montré de façon théorique que toute réaction d'échange de ce type est une réaction du premier ordre par rapport à la concentration en isotope, qui est ici ^{18}O , à condition que cette concentration soit faible :

Si les concentrations en espèces réagissantes sont :

$$\left. \begin{array}{l} C^{16}O \\ ^{16}O_2 \\ C^{16}O_2 \end{array} \right\} = a \quad \left. \begin{array}{l} C^{18}O \\ ^{16}O^{18}O \\ C^{16}O^{18}O \end{array} \right\} = x \quad \begin{array}{l} Ni^{16}O = b \\ Ni^{18}O = y \\ x + y = c \end{array}$$

b et y étant les concentrations en ^{16}O et ^{18}O respectivement à la surface de l'oxyde,

si $a \gg x$ (le gaz utilisé est un mélange isotopique contenant 1,5 atome % en ^{18}O),

et $b \gg y$ (la surface de l'oxyde contient la teneur naturelle en ^{18}O qui est de 0,2 atome %),

La vitesse de la réaction d'échange peut être mise sous la forme suivante

$$v = k.f(a) . \varphi(b)$$

k est une constante, f et φ sont des fonctions de a et b .

La vitesse de disparition ou d'apparition des molécules marquées à l'isotope 18 en fonction du temps, t, sera donnée par :

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{x}{a} \cdot v - \frac{y}{b} \cdot v$$

Il est important de remarquer que la constante de vitesse k de la réaction d'échange (I) de gauche à droite est supposée égale à celle de la réaction inverse.

Ceci revient à admettre qu'il n'y a pas d'effet isotopique. La relation précédente peut se mettre sous la forme :

$$-\frac{dx}{dt} = \frac{a+b}{ab} \cdot v \cdot \left(x - \frac{ac}{a+b} \right)$$

A l'équilibre ($t \rightarrow \infty$) on a : $\left(-\frac{dx}{dt} \right)_{\infty} = 0$ et $x_{\infty} = \frac{ac}{a+b}$

D'où l'équation : $-\frac{dx}{dt} = \frac{a+b}{ab} \cdot v \cdot (x - x_{\infty})$

C'est une équation différentielle linéaire du premier ordre, et la forme de la courbe représentant les variations de concentration en isotope 18 en fonction du temps est donnée exactement par la théorie.

En exprimant la dernière relation en fonction de la concentration α en atomes ^{18}O , il vient :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{a+b}{ab} \cdot k \cdot f(a) \cdot \varphi(b) \cdot (\alpha - \alpha_{\infty})$$

Posons : $k_e = \frac{a+b}{ab} \cdot k \cdot f(a) \cdot \varphi(b)$

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_e (\alpha - \alpha_{\infty})$$

Cette équation générale s'applique à toute réaction d'échange isotopique au cours de laquelle des atomes d'oxygène contenus dans un gaz (CO_2 , C_2O_2) s'échangent avec l'oxygène du réseau d'un oxyde. Son intégration conduit à la relation :

$$\text{Log.}(\alpha - \alpha_{\infty}) = -k_e t + \text{Log.}(\alpha_0 - \alpha_{\infty})$$

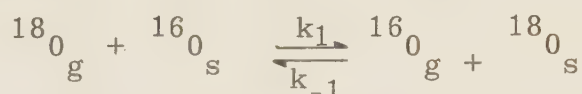
α_0 étant la concentration initiale du gaz en atomes ^{18}O .

En portant $\text{Log.}(\alpha - \alpha_{\infty})$ en fonction du temps, on doit obtenir un segment de droite de pente k_e . La réaction d'échange est alors du premier ordre et k_e est la constante expérimentale de

vitesse de la réaction d'échange. Sa valeur dépend des quantités relatives de gaz et d'oxyde puisque ces quantités interviennent dans l'expression de k_e par les termes a et b .

3. RELATIONS MATHÉMATIQUES CARACTÉRISANT L'ÉCHANGE ISOTOPIQUE

Il a été vu précédemment que la réaction d'échange est représentée par :



Une première hypothèse qui intervient ici est que 0_g représente soit l'atome d'oxygène chimisorbé à la surface de l'oxyde (chimisorption dissociante), soit l'espèce moléculaire adsorbée renfermant l'atome d'oxygène susceptible de s'échanger avec l'ion 0_s de la surface de l'oxyde . Aucune hypothèse n'est faite sur la fraction de la surface de l'oxyde participant à la réaction d'échange . Il est vraisemblable que cette fraction dépende de la température .

Si les phénomènes de diffusion gazeuse n'interviennent pas comme étapes à vitesse déterminante (28), le processus de la réaction d'échange peut être séparé en trois étapes globales. :

- chimisorption du réactif gazeux (chimisorption dissociante ou non)
- échange avec la surface de l'oxyde .
- désorption du réactif gazeux .

La notation suivante proposée par WINTER ET HOUGHTON (29) est utilisée :

α - concentration atomique en $^{18}_0$ du gaz à tout instant, exprimée en % .

α_0 - concentration atomique en $^{18}_0$ du gaz au temps zéro, exprimée en % .

α_∞ - concentration atomique en $^{18}_0$ du gaz à l'équilibre, exprimée en % .

β - concentration atomique en $^{18}_0$ de la fraction de surface du solide participant à l'échange, à tout instant, exprimée en % .

β_0 - concentration atomique en ^{18}O du solide au temps zéro exprimée en % (elle correspond vraisemblablement à la teneur naturelle en isotope 18)

β_∞ - concentration atomique en ^{18}O du solide à l'équilibre .

n_s - nombre d'ions oxygène de la surface du solide qui se sont échangés au cours de la réaction . Ce nombre est rapporté au gramme d'oxyde .

n_g - nombre total d'atomes d'oxygène provenant du gaz dans le système réactionnel. Ce nombre comprend les atomes de la phase gazeuse, n'_g , plus ceux de la phase adsorbée, n_a .

t - temps exprimé en heures .

C_g - concentration atomique en oxygène à la surface de l'oxyde .

C'est le nombre d'atomes adsorbés par gramme d'oxyde .

w - poids de l'échantillon d'oxyde de nickel utilisé .

Soit v_I la vitesse de la réaction directe et v_{-I} la vitesse de la réaction inverse, les indices g se rapportent aux espèces adsorbées à la surface du solide :

$$v_I = k_I [^{18}\text{O}_g] \cdot [^{16}\text{O}_s]$$

$$v_{-I} = k_{-I} [^{16}\text{O}_g] \cdot [^{18}\text{O}_s]$$

$$\text{Il faut exprimer } [^{18}\text{O}_g], [^{16}\text{O}_s], [^{18}\text{O}_s], [^{16}\text{O}_g]$$

en fonction de α, β, C_g, n_s .

La vitesse globale de la réaction d'échange est :

$$v = v_I - v_{-I}$$

Il a été indiqué que la vitesse v de la réaction exprimée sous forme du nombre d'atomes participant à l'échange dans le système réactionnel par unité de temps, s'écrit :

$$v = - n_g \frac{d\alpha}{dt} = n_g \cdot k_e \cdot (\alpha - \alpha_\infty) \quad [2]$$

Le calcul conduit aux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} [^{18}\text{O}_g] &= \alpha \cdot f(C_g); [^{16}\text{O}_s] = w \cdot \varphi(n_s) \cdot (1 - \beta); [^{16}\text{O}_g] = f(C_g) \cdot (1 - \alpha); \\ [^{18}\text{O}_s] &= w \cdot \varphi(n_s) \cdot \beta \end{aligned}$$

f et φ sont des fonctions de C_g et n_s .

$$v_1 = k_1 \cdot w \cdot \alpha \cdot (1 - \beta) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \cdot w \cdot \beta \cdot (1 - \alpha) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s)$$

En supposant $k_1 = k_{-1}$

$$v = -n_g \frac{d\alpha}{dt} = k_1 \cdot (\alpha - \beta) \cdot w \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s) \quad [3]$$

A chaque instant, la quantité d'oxygène 18 disparaissant de la phase gazeuse apparaît dans le solide suivant la relation :

$$(\alpha_o - \alpha) \cdot n_g = w \cdot n_s \cdot (\beta - \beta_o)$$

Lorsque l'équilibre est atteint à la fin de la réaction d'échange :

$$(\alpha_o - \alpha_\infty) \cdot n_g = w \cdot n_s \cdot (\beta_\infty - \beta_o)$$

Puisque nous avons supposé : $k_1 = k_{-1}$, il vient : $\alpha_\infty = \beta_\infty$

Il est alors possible d'écrire :

$$(\alpha_o - \alpha_\infty) \cdot n_g = w \cdot n_s \cdot (\alpha_\infty - \beta_o) \quad [4]$$

Par combinaison des relations [2] et [3], il vient :

$$n_g \cdot k_e \cdot (\alpha - \alpha_\infty) = k_1 \cdot w \cdot (\alpha - \beta) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s)$$

Ce qui s'écrit pour le début de la réaction :

$$n_g \cdot k_e (\alpha_o - \alpha_\infty) = k_1 \cdot w \cdot (\alpha_o - \beta_o) \cdot f(C_g) \cdot \varphi(n_s) \quad [5]$$

Après multiplication de la relation [4] par k_e et combinaison avec la relation [5], on obtient :

$$k_o = -k_1 \frac{f(C_g) \cdot \varphi(n_s)}{n_s} = k_e \frac{\alpha_\infty - \beta_o}{\alpha_o - \beta_o} \quad [6]$$

La relation [6] est générale, la nature des fonctions f et φ n'ayant pas été définie. k_o est la constante de vitesse vraie de la réaction d'échange car elle est indépendante de la quantité d'oxyde utilisé et ne dépend pas de la pression gazeuse, sous réserve que C_g soit indépendant de cette pression (oxyde saturé en gaz adsorbé^g).

En supposant que la teneur initiale en ^{18}O à la surface du solide est identique à la teneur naturelle de cet isotope, α_o et β_∞ étant exprimés en %, $\beta_o = 0,2$

$$k_o = k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - 0,2}{\alpha_o - 0,2}$$

Si on admet que : $f(C_g) = C_g$ et $\varphi(n_s) = n_s$

$$\text{alors : } k_o = k_1 C_g = k_e \cdot \frac{\alpha_\infty - 0,2}{\alpha_o - 0,2}$$

Calcul de n_s :

Le nombre d'ions oxygène qui s'échange par gramme d'oxyde est obtenu à partir de la relation [4] .

$$n_s = \frac{n_g}{w} \cdot \frac{(\alpha_o - \alpha_\infty)}{(\alpha_\infty - 0,2)} \quad [7]$$

Le nombre total n_g d'atomes d'oxygène dans le gaz introduit est calculé à partir du volume V_o d'oxygène contenu dans le réacteur, ramené aux conditions T.P.N.

$$n_g = 2 \cdot \frac{V_o}{22400} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} ; V_o \text{ en cm}^3$$

$$\text{et } V_o = \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{273+t} \cdot V_S$$

P : pression d'introduction du gaz.

t° : température centigrade de l'expérience .

V_S : volume du réacteur .

Il n'est pas possible d'indiquer si n_s représente toute la surface ou seulement une partie de celle-ci . Cependant n_s peut être considéré comme représentatif de la fraction de surface participant à l'échange sous certaines conditions expérimentales et peut être utilisé pour déterminer l'influence de la température sur la fraction de la surface réagissante . n_s doit être proportionnel au nombre de centres actifs de la réaction d'échange .

Mais divers processus peuvent déterminer la vitesse de la réaction d'échange : l'adsorption du réactif gazeux, le transfert électronique entre le réactif adsorbé et le solide, la dissociation des réactifs en atomes ou ions, la désorption des réactifs etc...

Il est possible d'établir dans chaque cas des relations

mathématiques (30), mais ces relations sont semblables et un choix entre les différents mécanismes proposés n'est pas possible par l'application directe de ces relations aux résultats expérimentaux.

L'étude des réactions d'échange isotopique doit être complétée par celle des mesures d'adsorption et de désorption des réactifs gazeux aux températures envisagées pour les réactions d'échange et par celle des réactions d'échange homomoléculaire d'oxygène sur le même oxyde de nickel.

4. CONCLUSIONS .

Il a été montré dans ce chapitre que la vitesse de la réaction d'échange devait être du premier ordre par rapport à la concentration en oxygène 18, et qu'il était possible d'établir des relations permettant de calculer cette vitesse :

- k_e , constante expérimentale de vitesse, caractérise la réaction d'échange isotopique, mais sa valeur dépend des quantités relatives de gaz et d'oxyde .

- k_o , constante de vitesse vraie de la réaction d'échange, est indépendante des quantités relatives de gaz et d'oxyde. Sa valeur est donnée par la relation :

$$k_o = k_e \frac{\alpha_{\infty} - 0,2}{\alpha_o - 0,2}$$

- n_s représente le nombre d'atomes de la surface de l'oxyde participant à la réaction d'échange . Sa valeur est donnée par la relation :

$$n_s = \frac{n_g}{w} \cdot \frac{\alpha_o - \alpha_{\infty}}{\alpha_{\infty} - 0,2}$$

CHAPITRE II

APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. APPAREILLAGE.

Un dispositif expérimental a été construit permettant :

- l'obtention d'un vide poussé de l'ordre de 10^{-6} mmHg nécessaire à l'élaboration de NiO.
- la préparation de mélanges isotopiques d'oxygène gazeux, de gaz carbonique et d'oxyde de carbone gazeux à partir d'une eau enrichie en isotopes 17 et 18 de l'oxygène .
- la récupération, au moyen d'une trompe à chute, des gaz après réaction avec l'oxyde .

I. Dispositif d'obtention du vide et de mesure des basses pressions .

C'est un dispositif de type classique (fig.I). Il comporte une pompe à palettes, une réserve de vide, une pompe à diffusion de mercure et un piège à azote liquide . Il est commun aux deux circuits permettant de préparer l'oxyde solide d'une part et l'oxygène gazeux d'autre part.

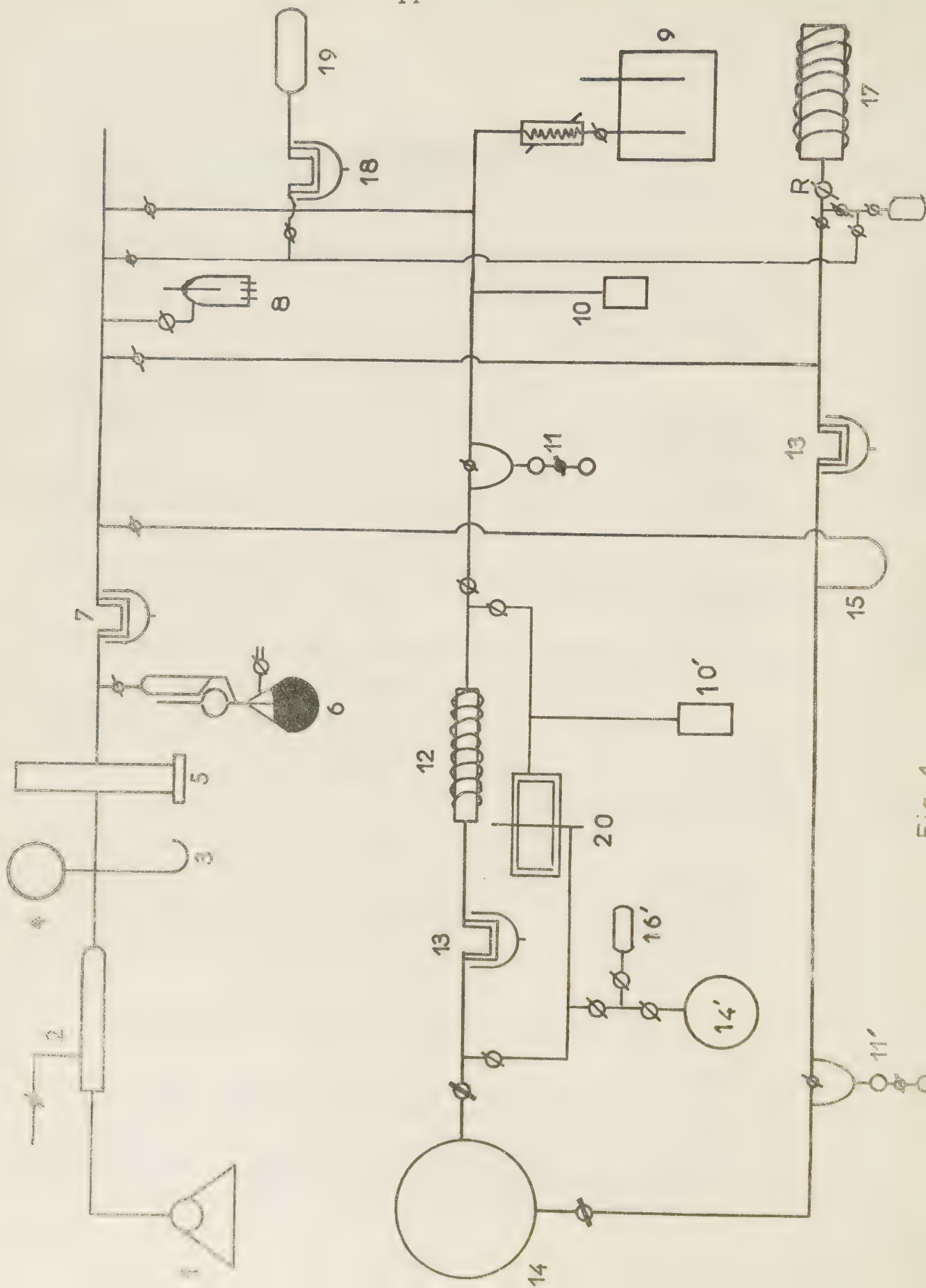
Une jauge McLEOD permet de mesurer les pressions entre 1 et 10^{-4} mmHg. La mesure précise des pressions les plus faibles (10^{-6} mmHg) est effectuée à l'aide d'une jauge à ionisation type HERAEUS. Des manomètres à contact assurent la sécurité en cas de refroidissement insuffisant de la pompe à diffusion ou d'une fuite dans l'appareil.

2. Dispositif de préparation et de stockage des gaz (fig.1.)

-Oxygène .

Le mélange isotopique d'oxygène gazeux est préparé par électrolyse d'une eau contenant : $^{17}\text{O} \text{ } \%$ = 0,1 ; $^{18}\text{O} \text{ } \%$ = 1,5.

La cellule (fig. 3) est à électrodes de nickel. Une cloche en verre sépare les compartiments anodique et cathodique. Un intervalle de 2 mm est maintenu entre le fond de la cellule et l'extrémité infé-



LEGENDE FIG. I.

- 1- Pompe à palettes
- 2- Piège à P_2O_5
- 3- Manomètre
- 4- Réserve de vide primaire
- 5- Pompe à diffusion de mercure
- 6- Jauge de McLEOD
- 7- Piège à azote liquide
- 8- Jauge à ionisation
- 9- Electrolyseur
- 10- Baromètre
- 10'- Baromètre
- 11- Valve de FUGASSI
- 11'- Valve de FUGASSI
- 12- Four
- 13- Piège à carboglace ou à azote liquide
- 14- Réserve d'oxygène gazeux isotopique
- 14'-Réserve amovible de CO gazeux ou de CO_2 gazeux
- 15- Manomètre à grosse section
- 16- Ampoule pour prélever un échantillon gazeux
- 16'- Ampoule pour prélever un échantillon gazeux
- 17- Enceinte réactionnelle
- 18- Piège à azote liquide
- 19- Trompe à chute (voir fig. 2)
- 20- Pompe rotative centrifuge

rieure de la cloche. L'hydrogène se dégageant dans le compartiment cathodique n'est pas récupéré. Un serpentin placé au dessus du compartiment anodique permet à l'oxygène de se décharger des gouttelettes d'eau qu'il entraîne en quittant la cellule d'électrolyse. Le phénomène d'électrolyse dégageant de la chaleur, il est nécessaire d'établir autour de la cellule un circuit de refroidissement à eau.

Une valve de FUGASSI régularise le débit d'oxygène. Le gaz est ensuite envoyé sur de l'amianté palladiée, portée à 200°C préalablement dégazée par chauffage sous vide à la même température. La faible quantité d'hydrogène provenant d'une diffusion du compartiment cathodique vers le compartiment anodique est ainsi éliminée par combustion. Un piège refroidi par un mélange d'acétone et de carboglace condense l'eau formée et l'oxygène est stocké dans un ballon.

Le courant continu nécessaire à l'électrolyse est fourni par une batterie d'accumulateurs alcalins de douze éléments.

- GAZ CARBONIQUE

Le mélange isotopique de gaz carbonique est obtenu par combustion de charbon activé, préalablement dégazé par chauffage sous vide à 400°C pendant 48 heures, dans le mélange isotopique précédent d'oxygène. Le gaz carbonique formé est piégé dans l'azote liquide puis stocké dans un ballon.

- OXYDE DE CARBONE

Le mélange isotopique d'oxyde de carbone est obtenu par réduction du gaz carbonique précédent sur de la poudre de zinc. Une nacelle contenant la poudre de zinc est introduite dans le four 12 (fig. 1) et le zinc est dégazé sous vide à 400°C pendant 7 heures. La réduction du gaz carbonique est faite sous courant gazeux à 400°C une pompe rotative centrifuge 20 (fig. 1) dont la description détaillée a été donnée par RAVOIRE (31) assurant la circulation des gaz.

La préparation de l'oxyde de carbone selon cette méthode, et sa purification sont décrites en détails ailleurs (32).

L'oxyde de carbone ainsi obtenu est stocké dans un ballon.

3. ENCEINTE REACTIONNELLE.

L'enceinte réactionnelle entièrement en verre pyrex, cylindrique, d'une longueur de 30 cm, est placée dans un four horizontal de 25 cm de long. Un bouchon rodé, en pyrex, ferme une extrémité de l'enceinte, l'autre extrémité munie d'un robinet et d'un rodage est ajustée sur le reste de l'appareil. Un thermocouple chromel-alumel pénètre dans le réacteur et se trouve relié au système de régulation de la température. La poudre d'hydroxyde de nickel est placée dans une nacelle en verre. Elle est étalée sur quelques centimètres de longueur dans la zone de température homogène du four. Des ventilateurs placés à chaque extrémité de l'enceinte assurent le refroidissement des rodages.

La régulation thermique est faite à l'aide du thermocouple par un potentiomètre enregistreur PHILIPS. La température est maintenue constante à $0,5^{\circ}\text{C}$ dans le domaine compris entre 200°C et 300°C .

4. TROMPE A CHUTE (fig. 2)

C'est un appareil destiné à la récupération, après réaction, des gaz adsorbés à la surface de l'oxyde de nickel. Il comprend essentiellement une pompe à diffusion de mercure. Les gaz entraînés dans un tube capillaire situé sous la pompe se dégagent dans une burette graduée où ils sont recueillis.

La trompe à chute utilisée permet de récupérer les gaz adsorbés jusqu'à une pression limite de 10^{-5} mmHg. Elle est mise en marche lorsque la pression gazeuse sur NiO devient inférieure au cm Hg.

II. MATIERES PREMIERES.

1. Oxyde de nickel.

La méthode utilisée pour préparer l'hydroxyde de nickel pur fait appel au complexe ammoniacal soluble obtenu en ajoutant un excès d'ammoniaque à une solution de nitrate de nickel.

L'hydroxyde de nickel est précipité en chassant l'ammoniac de la solution par entraînement à la vapeur d'eau (18).

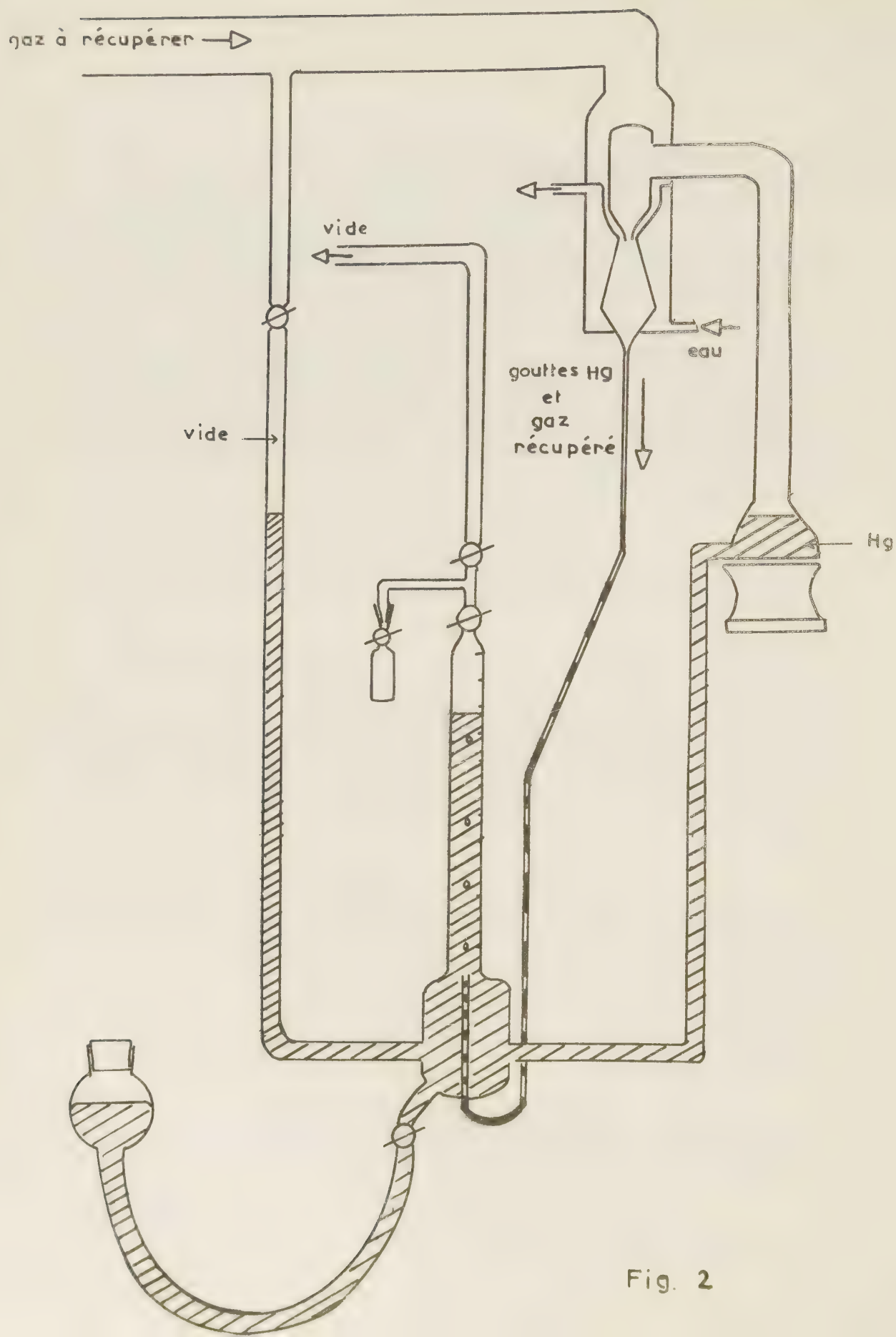


Fig. 2

L'oxyde de nickel jaune clair est ensuite préparé " in situ " par dissociation de l'hydroxyde à 200°C sous la pression de 10^{-6} mmHg (2, 19). Le solide obtenu au terme de la dissociation thermique possède la composition $\text{NiO} \cdot 0,16 \text{H}_2\text{O}$, l'hydroxyde résiduel se trouvant à l'intérieur des particules recouvertes d'une croûte d'oxyde de nickel stoechiométrique (3) .

L'oxyde ainsi obtenu a une surface spécifique de $140 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle a été déterminée par adsorption d'azote à la température de l'azote liquide selon la méthode B. E. T.

Nous avons été amenés à dissocier l'hydroxyde à des températures supérieures à 200°C. La surface spécifique du solide engendré dépend de la température de décomposition de l'hydroxyde (voir tableau n°1).

L'oxyde de nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées. Le nombre d'ions O^{--} ou Ni^{++} en surface par gramme de NiO est porté dans le tableau n° 1 .

La lecture du tableau n° 1 montre que le nombre d'ions O^{--} en surface par gramme d'oxyde, varie de manière limitée (10 à 12 %) lorsque les cas extrêmes sont envisagés (plan 110 seul et plan 111 seul) . Par conséquent, il semble tout à fait légitime d'admettre une répartition égale des plans cristallins pour calculer le nombre d'ions O^{--} superficiels du solide et de comparer la valeur ainsi obtenue aux résultats expérimentaux donnés par l'étude de la réaction d'échange isotopique (n_s), pour connaître la fraction de surface de l'oxyde de nickel participant à la réaction d'échange .

La composition de l'oxyde est $\text{NiO} \cdot 0,16 \text{H}_2\text{O}$, ce qui donne un nombre total d'ions nickel par gramme de $7,62 \cdot 10^{21}$. Dans le cas d'une répartition égale des trois plans cristallins, pour un oxyde de nickel ayant $1,51 \cdot 10^{21}$ ions nickel ou oxygène en surface (voir tableau n° 1 , première ligne) on trouve qu'il reste encore :

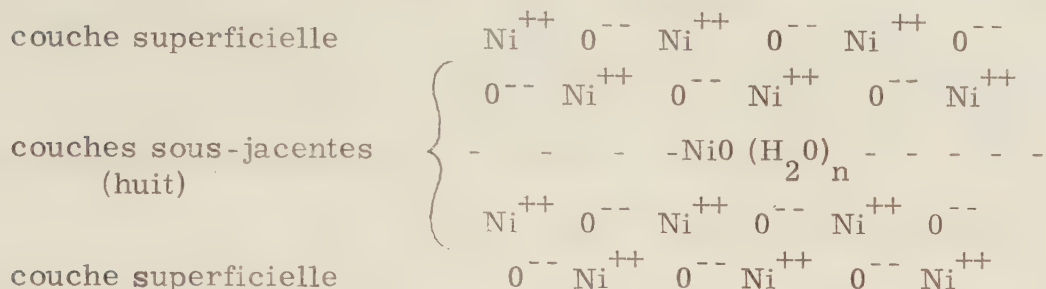
$$(7,62 - 1,51) \cdot 10^{21} \text{ ions Ni}^{++}$$

dans la masse du solide, soit une couche superficielle pour quatre couches sous-jacentes. Il reste par ailleurs une molécule d'eau pour six ions nickel, l'hydroxyde résiduel se trouvant à l'intérieur des particules d'oxyde, ce qui a été montré antérieurement(3)

TABLEAU N° 1

Température décomposition Ni(OH)_2	Perte en poids %	Surface spécifique m^2/g	Nombre d'ions O^{2-} en surface par g. NiO			
			Répartition égale des plans cristallins	Plan 100 seul	Plan 110 seul	Plan 111 seul
200°C	13, 3	140	$1, 51.10^{21}$	$1, 59.10^{21}$	$1, 12.10^{21}$	$1, 83.10^{21}$
250°C	16, 7	156	$1, 69.10^{21}$	$1, 77.10^{21}$	$1, 25.10^{21}$	$2, 04.10^{21}$
260°C	17, 0	158	$1, 71.10^{21}$	$1, 79.10^{21}$	$1, 26.10^{21}$	$2, 06.10^{21}$
270°C	17, 5	160	$1, 73.10^{21}$	$1, 81.10^{21}$	$1, 28.10^{21}$	$2, 09.10^{21}$

Si l'oxyde de nickel peut être assimilé à un cristal infini, la structure est la suivante :



L'oxyde de nickel chimisorbe CO , O_2 et CO_2 dès la température ambiante, de façon réversible et irréversible. Une partie du gaz adsorbé est récupéré par pompage sous vide à la température ambiante (phase adsorbée réversiblement). La fraction adsorbée restante peut être éliminée de la surface par pompage sous vide, NiO étant porté soit à la température de 200°C pour un oxyde obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 200°C , soit à la température de 250°C pour un oxyde obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 250°C (phase adsorbée irréversiblement).

Le recouvrement de la surface par les différentes individualités adsorbées à température ambiante (CO , O_2 ou CO_2) est calculé de la façon suivante :

v_1 étant le volume de l'espèce adsorbée CO , O_2 ou CO_2 et v_2 le volume de gaz susceptible d'être adsorbé lorsque tous les sites superficiels sont couverts par cette même espèce, le recouvrement de la surface est égal à v_1/v_2 .

v_2 est calculé en admettant d'une part que la chimisorption des différentes individualités a lieu sur les sites cationiques de NiO et d'autre part que les plans susceptibles de se trouver à la surface du catalyseur (plans 100, 110, 111) occupent des aires égales. Ce volume est de $56 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'oxyde de carbone et le gaz carbonique, et de $28 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour l'oxygène en supposant que ce gaz s'adsorbe avec dissociation, sur un oxyde de nickel ayant une surface spécifique de $140 \text{ m}^2/\text{g}$. Le taux de recouvrement de la surface par les gaz CO , O_2 et CO_2 adsorbés irréversiblement est sensiblement le même dans un domaine de pressions compris entre 35 mm Hg et 450 mm Hg (2, 3, 33). Ce taux de recouvrement par la phase irréversible est de 0,13 pour O_2 , 0,20 pour l'oxyde de carbone et 0,23 pour CO_2 (34), (résultat valable pour un oxyde de nickel préparé à 200°C).

2. Oxygène.

Le mélange gazeux obtenu par électrolyse d'une solution basique d'eau enrichie en isotopes 17 et 18 de l'oxygène est analysé au spectromètre de masse. Le diagramme obtenu est représenté sur la figure 4. Les pics correspondent aux masses 32 ($^{16}\text{O}_2$), 33 ($^{16}\text{O}^{17}\text{O}$), 34 ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$), mais il n'y a pas de pic correspondant à la masse 36 ($^{18}\text{O}_2$).

Les autres pics figurant sur le diagramme sont dus à des réactions secondaires dans le spectromètre de masse (attaque du filament de la chambre d'ionisation par l'oxygène). Ce sont principalement les pics des masses 28 (CO) et 44 (CO_2).

Les proportions de chaque espèce isotopique sont :
pic: 32 = 96,47 % ; pic 33 = 0,25 % ; pic 34 = 3,28 %.

3. Gaz carbonique.

Le mélange gazeux obtenu par combustion de charbon activé dans l'oxygène gazeux précédent est analysé au spectromètre de masse. Le diagramme obtenu est représenté sur la fig. 5.

Les pics^{*} correspondent aux masses 44 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), 45 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$), 46 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$). La contribution au pic 46 de l'espèce $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ est négligeable car la concentration en ^{13}C est celle de la teneur naturelle en cet isotope.

Il n'y a pas de pic correspondant à la masse 48, ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$). Les autres pics figurant sur le diagramme sont dus à des réactions secondaires dans le spectromètre de masse. Ce sont principalement les pics 28, 29, 30 (CO).

Les proportions de chaque espèce isotopique sont :
pic 44 : = 95,62 % ; pic 45 = 1,29 % ; pic 46 = 3,09 %.

4. Oxyde de carbone.

Le mélange gazeux obtenu par réduction du gaz carbonique précédent sur de la poudre de zinc est analysé au spectromètre de masse. Le diagramme obtenu est représenté sur la fig. 6.

Les pics correspondent aux masses 28 ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$),

29 ($^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$), 30 ($^{12}\text{C}^{18}\text{O}$). La contribution au pic 30 de l'espèce $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ peut être négligée, la teneur en isotope ^{13}C étant la teneur naturelle en cet isotope.

Il est important de bien éliminer du mélange isotopique d'oxyde de carbone toute trace de gaz carbonique, ce dernier donnant des pics secondaires aux masses 28, 29 et 30.

Les proportions de chaque espèce isotopique sont :
pic 28 = 97,24 % ; pic 29 = 1,18 % ; pic 30 = 1,58 % .

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

I. Introduction du gaz dans le réacteur.

En raison de l'adsorption des réactifs gazeux sur NiO, la connaissance de la pression totale du gaz sur le solide est affectée d'une certaine indétermination . Il a été montré (2) que NiO fraîchement préparé chimisorbe CO , O_2 , CO_2 à température ambiante, l'équilibre d'adsorption sous pression constante étant long à obtenir (24 heures) . Par contre, au cours des deux premières minutes de l'adsorption, NiO fixe environ 40 % de la quantité totale de CO adsorbée, environ 60 % de O_2 et environ 85 % de CO_2 . Ces quantités adsorbées sont au moins égales aux quantités chimisorbées irréversiblement à la surface de NiO.

Mais les fractions adsorbées irréversiblement sont les fractions adsorbées avec les énergies de liaison les plus élevées et ce sont vraisemblablement les seules qui peuvent conduire à un échange isotopique d'oxygène. Dans ces conditions les phénomènes d'adsorption ne perturbent l'étude de la réaction d'échange isotopique qu'au cours des deux premières minutes .

Le réactif gazeux est introduit au moyen de la valve de FUGASSIM (Fig 1) sous une certaine pression, dans la partie de l'appareil comprenant le manomètre 15 et le piège à azote 13. Le réacteur isolé contient l'oxyde de nickel fraîchement préparé. La température du réacteur est amenée à la température de l'expérience. Le volume compris entre la valve et le réacteur est environ deux fois celui du réacteur. Celui-ci est mis en communication avec cette partie seulement de l'appareil au moyen du robinet R,

- soit pendant un temps court (3 ou 4 secondes) mais suffisant pour obtenir l'équilibre de pression entre le réacteur et le reste de l'app-

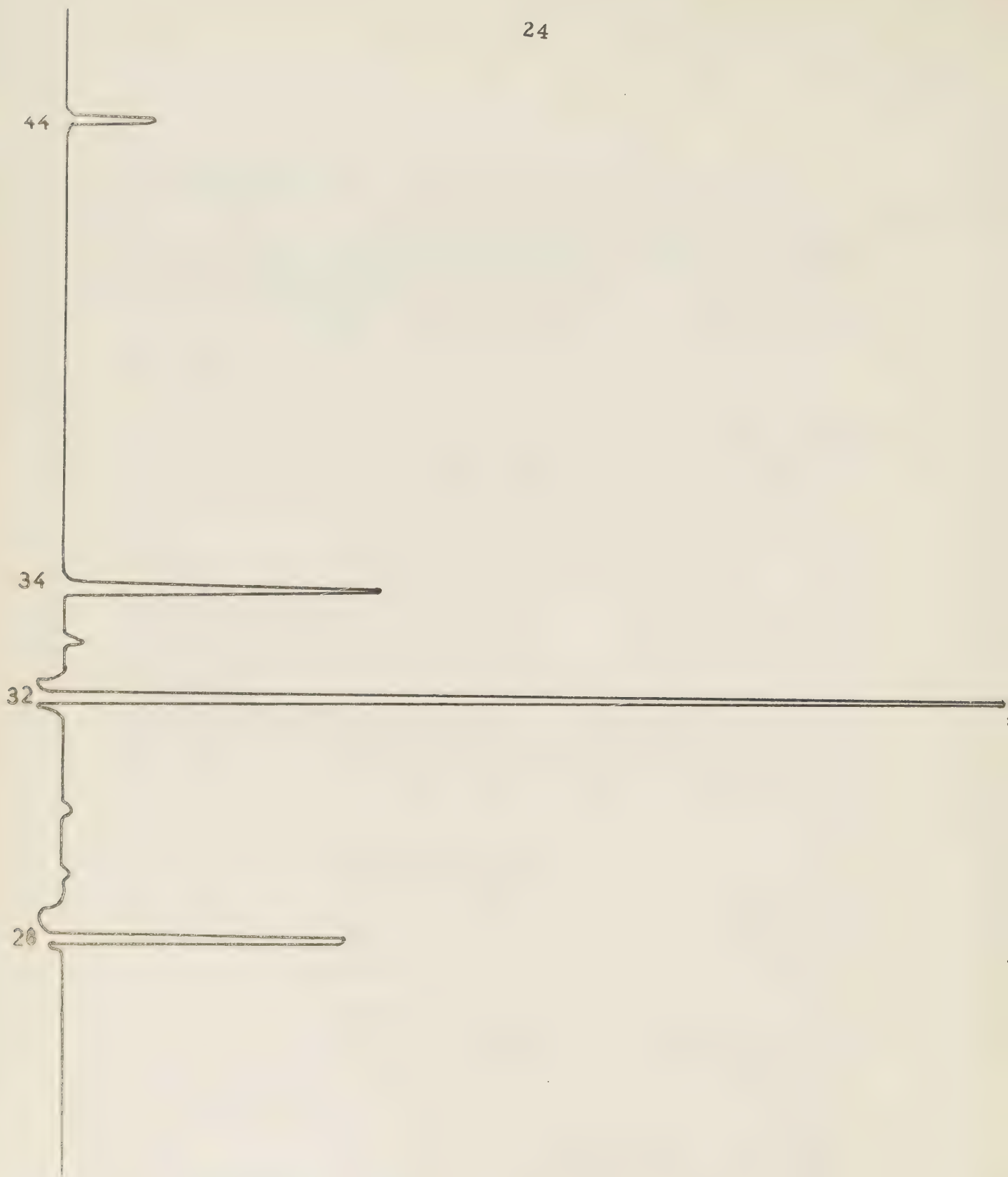


Fig. 4

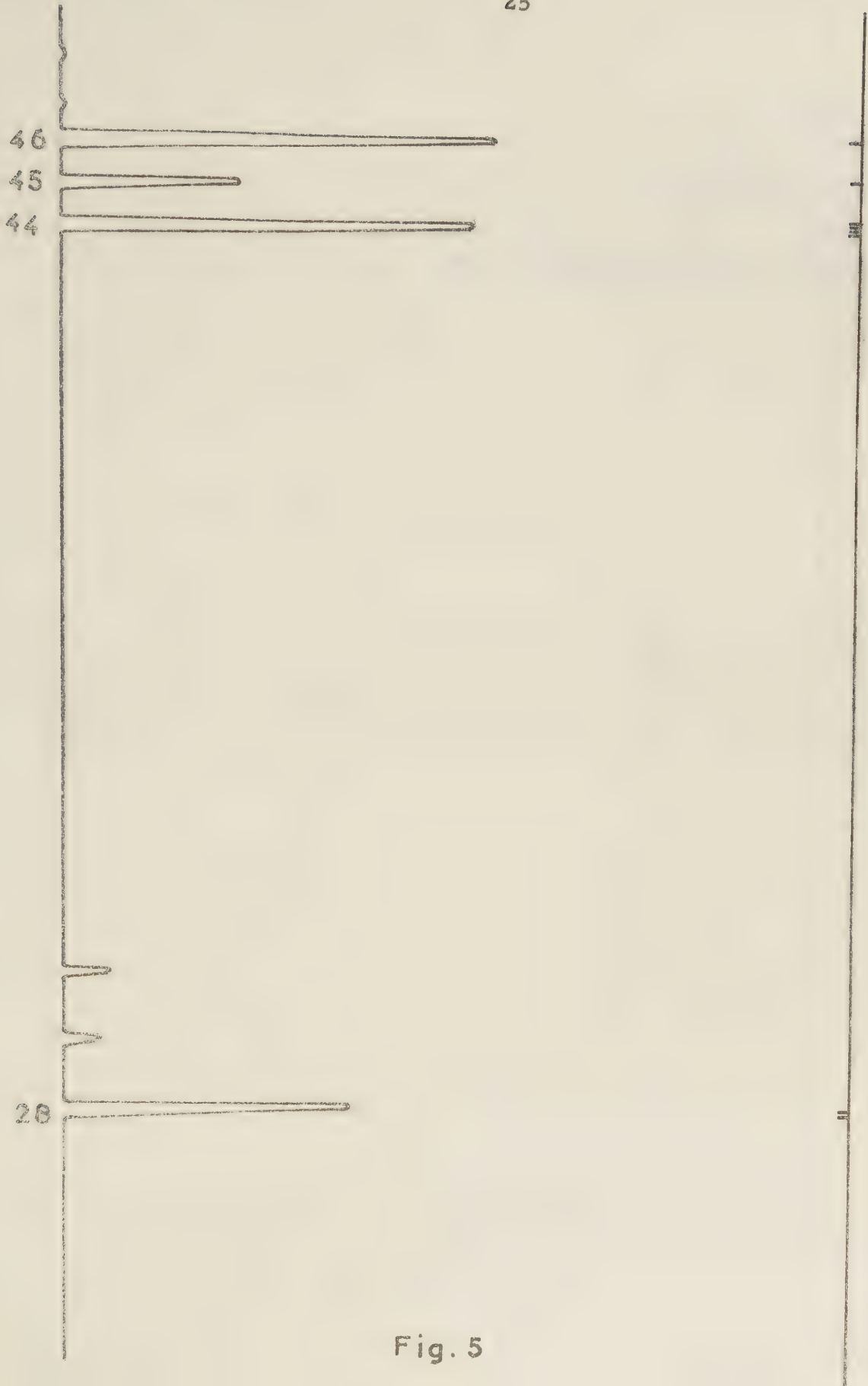


Fig. 5

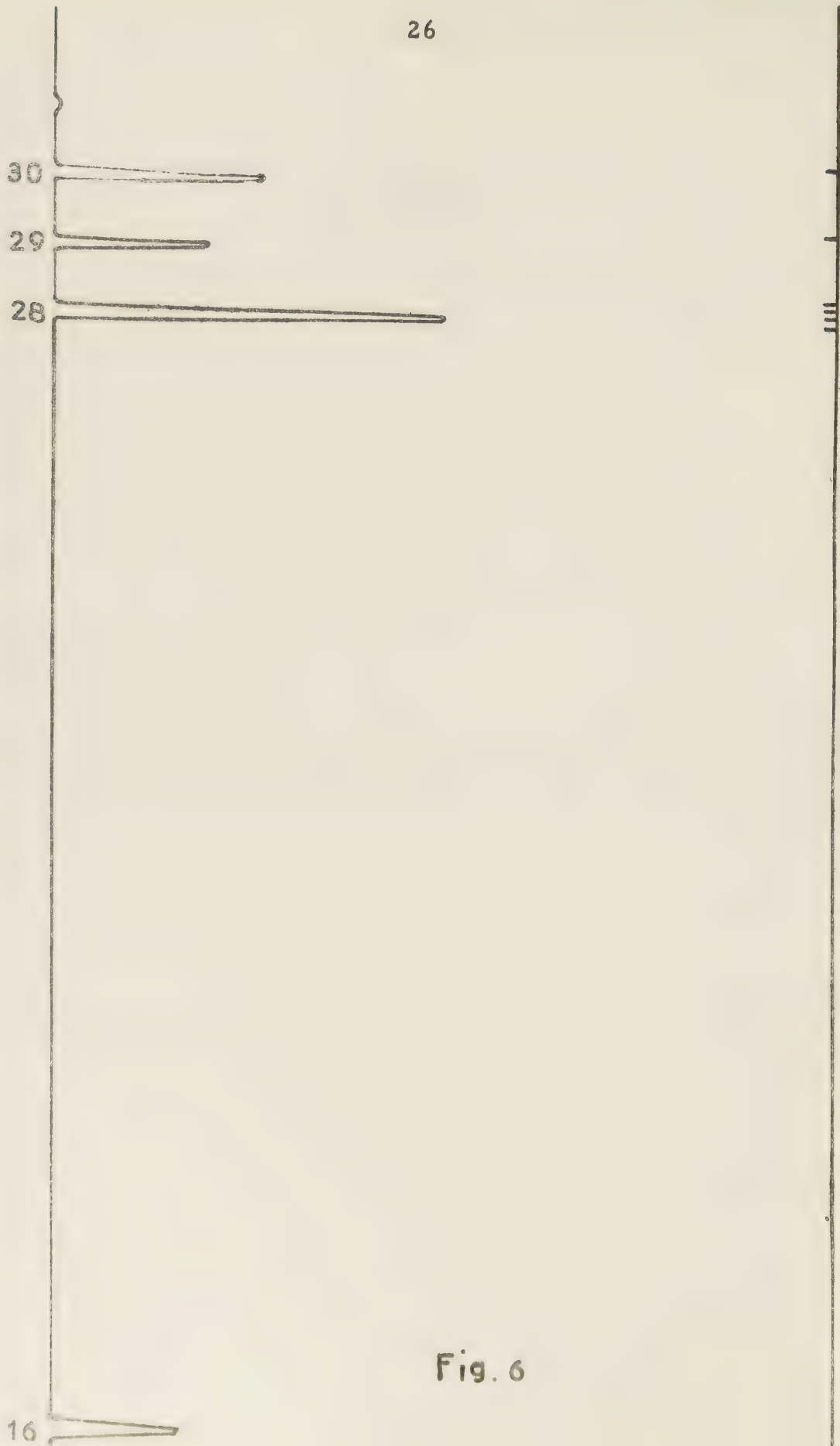


Fig. 6

pareil (méthode utilisée avec l'oxygène gazeux et l'oxyde de carbone, -soit pendant un temps plus long (deux minutes). Dans ce cas, il faut tenir compte de la quantité de gaz adsorbé au cours des deux premières minutes. Pour cela, il suffit de récupérer en fin de réaction à l'aide de la trompe à chute tout le gaz contenu dans l'enceinte réactionnelle (méthode utilisée avec l'oxyde de carbone et le gaz carbonique) . La lecture des niveaux du mercure dans les branches du manomètre 15 donne la pression totale du gaz dans le réacteur à l'instant où le robinet R est fermé. Le calcul fournit avec une précision satisfaisante la quantité de gaz introduit dans le système réactionnel.

Les résultats expérimentaux sont donnés en fonction de la pression d'introduction du réactif gazeux.

2. Spectrométrie de masse

L'analyse de la phase gazeuse est faite au moyen d'un spectromètre de masse du type ATLAS WERKE CH4. Deux méthodes étaient envisageables. Celle de l'introduction continue utilisée par UREY et BRANDNER (35), reprise par WINTER (36) et la méthode dite statique consistant à prélever de petits échantillons gazeux en cours de réaction et à les faire analyser ensuite.

Les expériences préliminaires ont montré que la réaction d'échange est lente aux températures envisagées l'équilibre n'étant atteint qu'au bout de plusieurs jours. Dans ces conditions il n'a pas semblé nécessaire d'immobiliser le spectromètre plusieurs jours consécutifs par l'application de la méthode en continu. Cette méthode présente cependant l'avantage de ne nécessiter le prélèvement que de faibles quantités de gaz au cours de la réaction (WINTER travaille avec une fuite capillaire de 10^{-5} g d'oxygène par heure) . Dans le cas de réactions rapides (quelques heures pour atteindre l'équilibre) il faut utiliser la méthode continue qui permet de travailler avec une pression sensiblement constante.

Le dispositif utilisé pour prélever de petits échantillons gazeux est représenté sur la figure 5 . La partie hachurée représente le volume mort (4 cm³ environ). Afin de ne pas trop diminuer la pression du réactif gazeux au cours de la réaction, trois prélèvements seulement sont faits pour un même échantillon d'oxyde.

Les courbes expérimentales représentant la variation de la teneur en oxygène 18 de la phase gazeuse en fonction du temps sont déterminées à l'aide d'une douzaine de points expérimentaux. Il est donc nécessaire d'utiliser quatre échantillons d'oxyde. Ceux-ci sont préparés rigoureusement de la même façon et les résultats obtenus semblent satisfaisants .

Un dispositif automatique dont est muni le spectromètre de masse, permet d'obtenir directement le rapport des concentrations en isotopes 18 et 16 :

$$\frac{{}^{16}_0{}^{18}_0}{{}^{16}_0{}^{16}_0}, \quad \frac{{}^{12}_C{}^{18}_0}{{}^{12}_C{}^{16}_0}, \quad \frac{{}^{12}_C{}^{16}_0{}^{18}_0}{{}^{12}_C{}^{16}_0{}^{16}_0}.$$

La contribution de l'isotope 17 est négligeable dans le gaz utilisé.

Un calcul rigoureux de la concentration en isotope 18 conduirait à déterminer le rapport :

$$\frac{{}^{16}_0{}^{18}_0}{{}^{16}_0{}^{16}_0 + {}^{16}_0{}^{18}_0}$$

dans le cas de l'oxygène et des rapports semblables dans le cas de CO et CO₂. Avec le gaz utilisé contenant 3,3 % de molécules ${}^{16}_0{}^{18}_0$, ce dernier rapport diffère du précédent de 3 % .

Au cours de la réaction la concentration isotopique du gaz varie et les deux rapports ne varient pas dans les mêmes proportions. Cependant, pour les calculs, la valeur du premier rapport donné directement par le spectromètre est suffisante car les résultats ne diffèrent que d'un % de ceux fournis par un calcul rigoureux .

En raison de certaines fluctuations dans le spectromètre dues aux circuits électroniques, au filament de la source à ionisation lentement brûlé par l'oxygène, etc. . . des analyses du même échantillon gazeux échelonnées dans le temps ne donnent pas exactement les mêmes concentrations isotopiques. Pour éliminer cette cause supplémentaire d'erreur un échantillon du gaz de référence et un échantillon du gaz prélevé en cours de réaction sont analysés chaque fois simultanément.

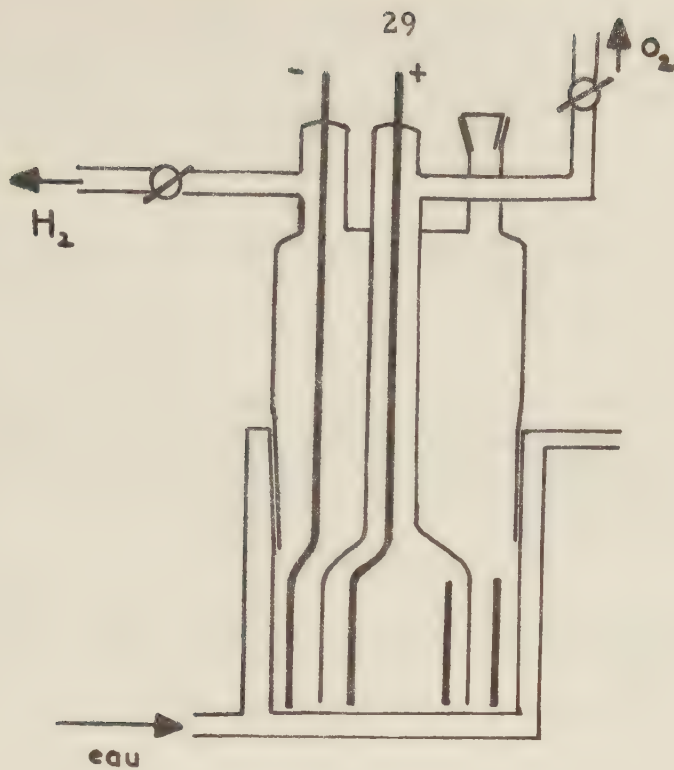


Fig. 3

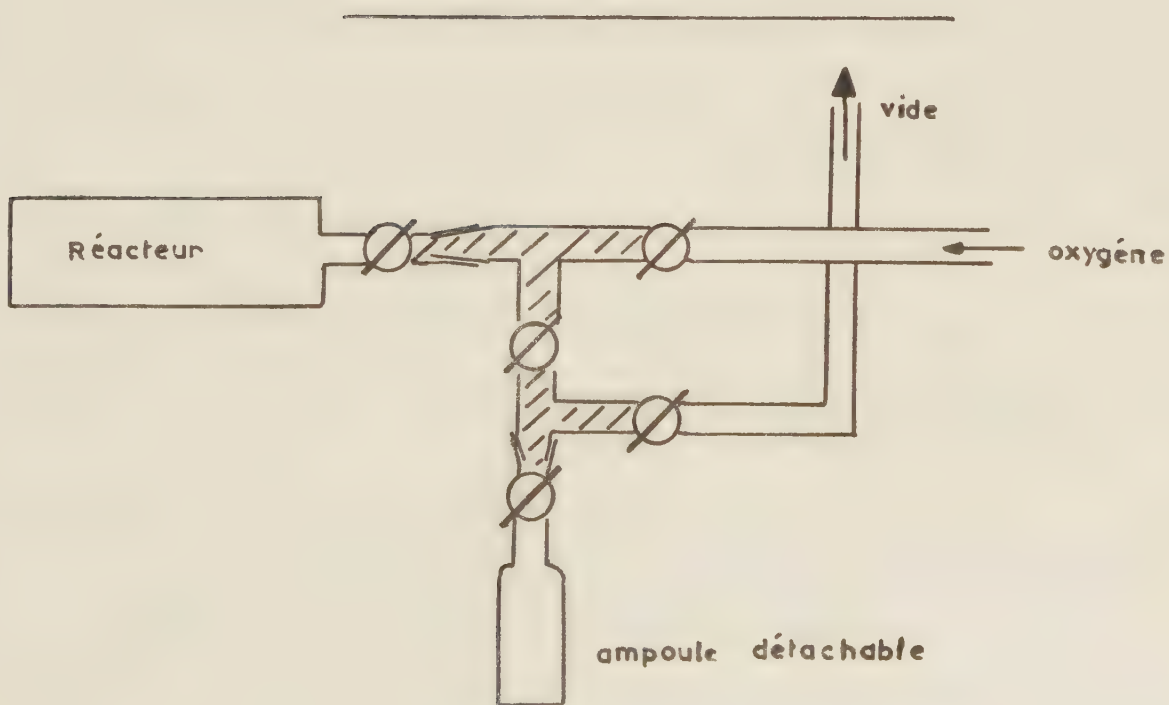


Fig. 7

CHAPITRE III

ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE DE ^{18}O de L'OXYDE DE CARBONE AVEC LES IONS OXYGENE DE L'OXYDE DE NICKEL

1. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'ECHANGE.

Au cours de cette étude, nous avons cherché à déterminer :

- si l'oxygène de l'oxyde de carbone peut s'échanger avec les ions oxygène de NiO à température ambiante ,

- la fraction de la surface de l'oxyde susceptible de subir l'échange à cette température ,

- si l'oxyde de carbone peut réduire NiO et si le gaz carbonique ainsi formé, à température ambiante, peut se désorber spontanément,

- la température à partir de laquelle il apparaît du gaz carbonique en phase gazeuse.

I. Cinétique de la réaction d'échange à température ambiante .

Des échantillons d'oxyde d'un poids proche du gramme, préparés par décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 200°C sont mis en contact avec l'oxyde de carbone, à température ambiante, pendant 24 heures sous une pression de 80 mmHg. Le gaz est ensuite analysé au spectromètre de masse.

Dès la température ambiante un appauvrissement de la phase gazeuse en molécules $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ est constaté.

Les courbes expérimentales sont obtenues pour une pression donnée en portant la concentration en molécules $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse en fonction du temps ($[^{12}\text{C}^{18}\text{O}]_g = f(t)$).

C'est une fonction décroissante du temps. La figure 8 correspond à la série expérimentale n°1 ($P_{\text{CO}} = 88 \text{ mmHg}$). Des courbes semblables sont obtenues pour les autres séries expérimentales relatives à d'autres pressions de CO (42 mmHg, série n°2), à un cata-

lyseur régénéré (série n°3), ou à d'autres températures (séries n°2 et n° 4).

La courbe de la fig. 8 montre clairement que la réaction d'échange comprend deux parties, l'une rapide AB, l'autre lente BC. Le long de BC la concentration $\{^{12}\text{C}^{18}\text{O}\}_g$ diminue lentement et cette diminution régulière pourrait se poursuivre jusqu'à ce que tous les oxygène superficiels de NiO soient échangés.

Il semble normal d'attribuer l'échange rapide initial à une réaction entre $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ adsorbé et les ions oxygène superficiels les plus actifs de l'oxyde, tandis que l'échange plus lent pourrait résulter d'une réaction avec les portions beaucoup moins actives de la surface de l'oxyde ou d'une diffusion d'ions oxygène des couches sous-jacentes du solide vers la surface où l'échange intervient.

Seul le processus rapide a fait l'objet de calculs et les résultats montrent qu'il intéresse seulement une fraction des ions oxygène superficiels à température ambiante (environ 20 %)

La réaction AB peut être assez facilement séparée de la réaction lente BC, mais la détermination de

$\{^{12}\text{C}^{18}\text{O}\}_\infty$ pour la première partie de la réaction, présente une difficulté. Afin d'éliminer l'influence de la réaction lente sur le processus d'échange rapide, la partie linéaire BC est extrapolée au temps zéro (point D) et la valeur prise pour $\{^{12}\text{C}^{18}\text{O}\}_\infty$ est la moyenne arithmétique des concentrations aux points D et B. Cette valeur correspond sensiblement à la concentration en molécules $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse lorsque l'équilibre pour le processus AB est atteint (14).

Les valeurs expérimentales du tableau n°2 permettent de porter sur un graphique :

$\log. (\{^{12}\text{C}^{18}\text{O}\}_t - \{^{12}\text{C}^{18}\text{O}\}_\infty) = f(t)$. Un segment de droite est obtenu, ce qui traduit une réaction du premier ordre (voir chapitre I). A partir de ce graphique est calculée la valeur de la constante expérimentale de vitesse k_e comme il a été montré au chapitre I.

Il est intéressant de remarquer que la transformée logarithmique (fig. 9) coupe l'axe des ordonnées en un point différent de celui correspondant à la valeur initiale de

$\{^{12}\text{C}^{18}\text{O}\}_0$. Cela s'explique en partie par le fait que l'équilibre d'adsorption n'est pas instantané. Mais il n'est pas exclu qu'une

TABLEAU n° 2

Série expérimentale n°1 - Poids de NiO = 1,3 g - p _{CO} = 88 torrs			
temps en heures	$[C^{18}O]_t$ gaz %	$\left([C^{18}O]_t - [C^{18}O]_{\infty}\right)$ gaz	$\log. \left([C^{18}O]_t - [C^{18}O]_{\infty}\right)$
0	1,63	0,60	$\overline{1,778}$
1	1,37	0,34	$\overline{1,531}$
5	1,16	0,13	$\overline{1,114}$
10	1,12	0,09	$\overline{2,954}$
20	1,08	0,05	$\overline{2,699}$
30	1,055	0,025	$\overline{2,398}$
40	1,045	0,015	$\overline{2,176}$
120	1,00	$[C^{18}O]_{\infty} \% = 1,03$ $k_e \text{ (heure}^{-1}\text{)} = 0,064$	
168	0,98		
240	0,95		

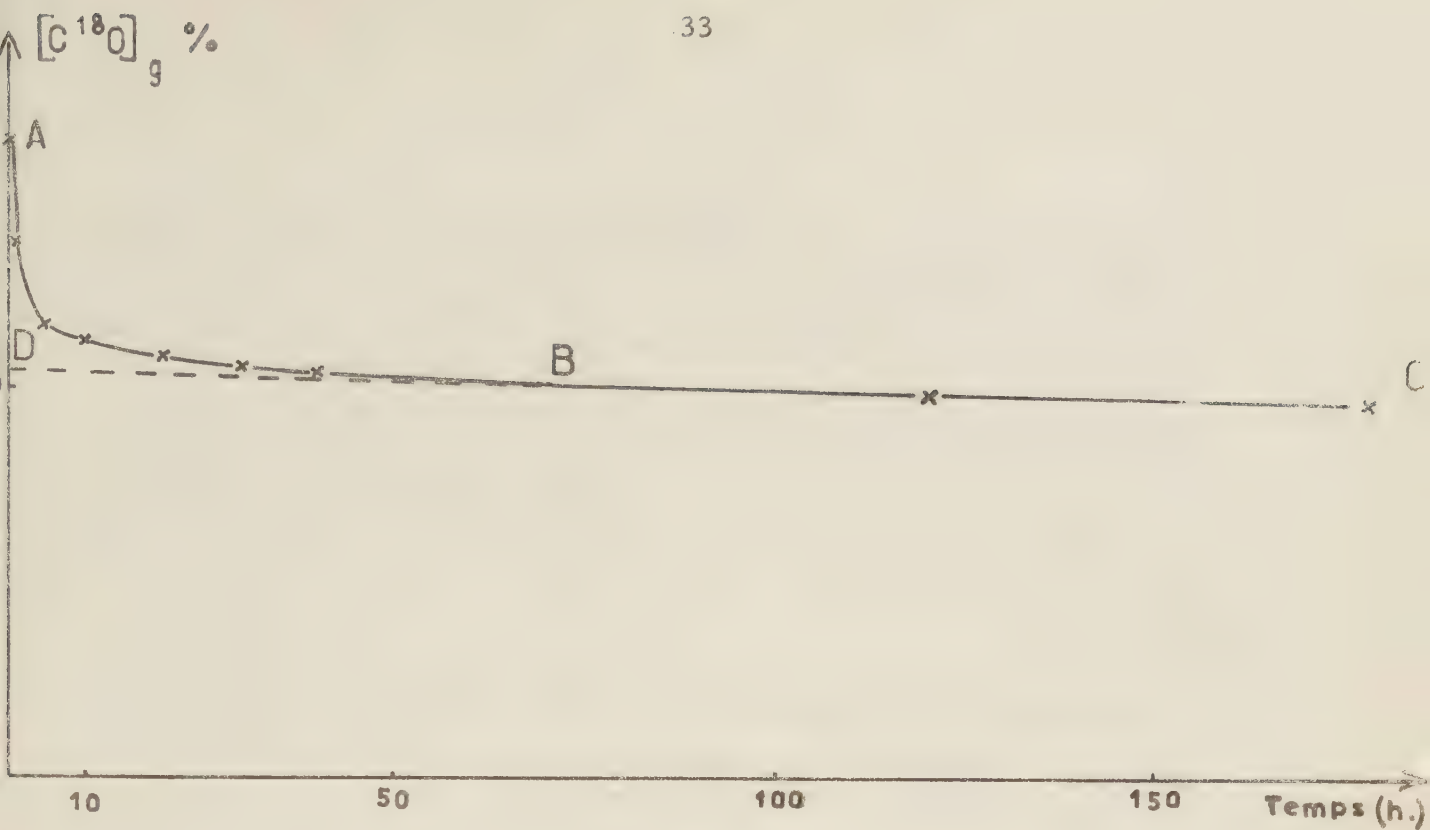


Fig. 8

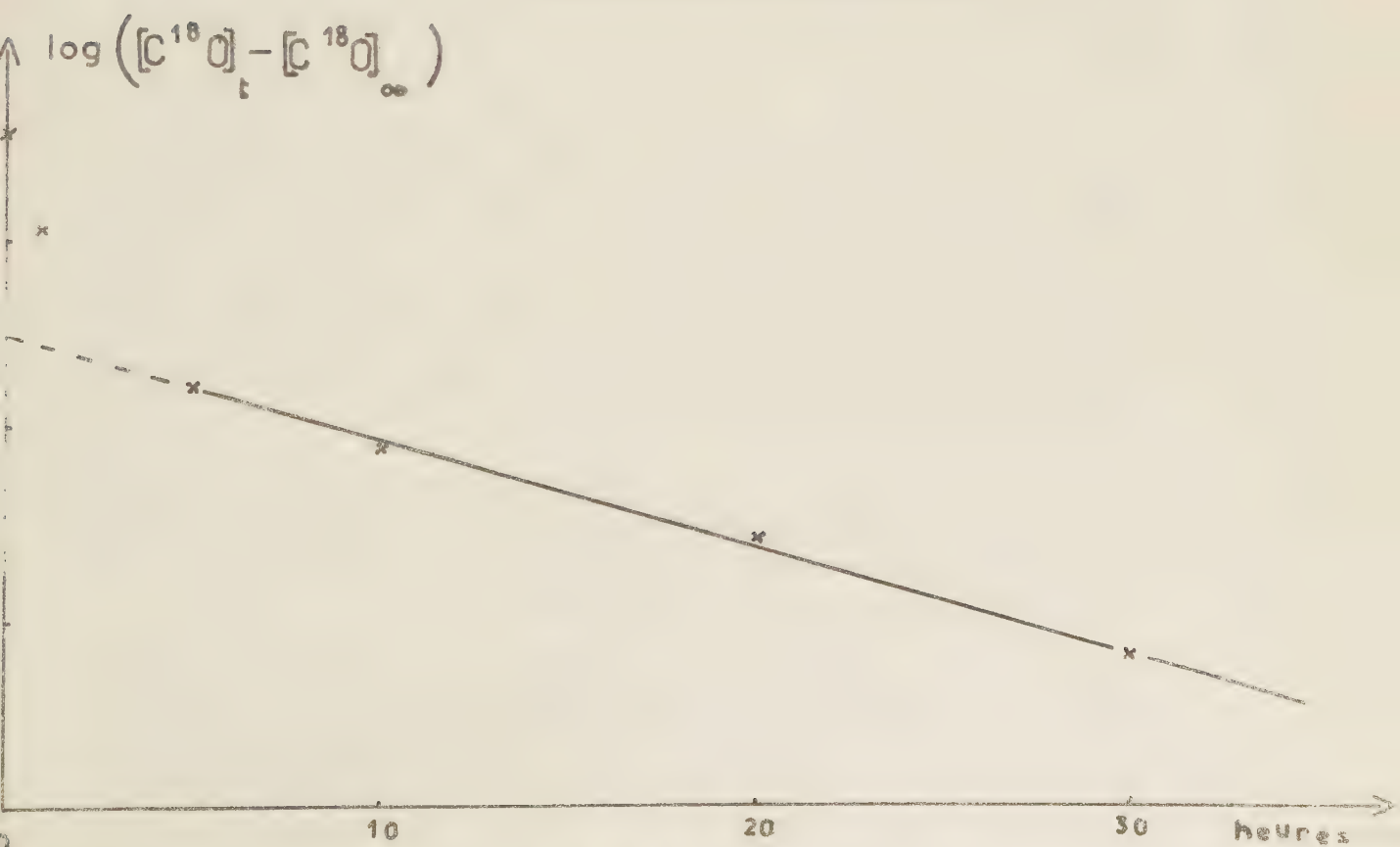


Fig. 9

fraction de la surface de l'oxyde, très active dans la réaction d'échange, réagisse avec une vitesse plus grande que le reste de la surface susceptible d'échanger ses ions oxygène. Dans ces conditions la transformée linéaire des courbes cinétiques doit se composer de plusieurs segments de droite de pente différente. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée car elle exige un grand nombre de points expérimentaux au cours des deux ou trois premières heures de réaction, ce qu'il n'a pas été possible d'obtenir par la méthode statique choisie pour l'analyse du gaz en cours de réaction. Dans ces conditions la vitesse initiale de la réaction d'échange n'a pas été calculée.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau n°3. Les quantités n_s et n_g qui y figurent ont été définies au premier chapitre, θ représente la fraction de la surface de l'oxyde ayant échangé ses ions oxygène.

La valeur de n_g pour la première série expérimentale est calculée directement à partir de la pression d'introduction de CO dans le réacteur, celui-ci ayant été mis en contact avec la réserve de CO pendant quelques secondes, lors de l'introduction du gaz en début de réaction, comme il a été dit au chapitre précédent.

Les valeurs de n_g des séries 2, 3 et 4 sont calculées à partir des quantités de CO récupérées à l'aide de la trompe à chute en fin de réaction (tableau n°4, lignes 8 et 9); le réacteur restant quelques minutes en communication avec la réserve de gaz au début de la réaction (il faut alors tenir compte des quantités de CO adsorbées au cours de ces quelques minutes). Les pressions du tableau 3, pour ces séries expérimentales, correspondent aux pressions de CO sur le catalyseur à l'instant où le réacteur est isolé du reste de l'appareil.

Les quantités de gaz carbonique formé au cours de la réaction d'échange en phase gazeuse figurent également dans le tableau n°3 (dernière ligne). La présence de CO₂ n'a pas été constatée en phase gazeuse à la température ambiante.

Les résultats expérimentaux portés dans les tableaux 3 et 4 (séries expérimentales 1 et 2) montrent l'existence de deux phénomènes différents, d'une part l'échange isotopique d'oxygène et d'autre part la formation de gaz carbonique qui reste à l'état adsorbé.

TABLEAU n°3

série expérimentale	1	2	3	4
poids de NiO (g)	1,300	0,867	1,300	1,300
volume du réacteur (cm ³)	190	147	190	190
Températ. de la préparation de NiO (T°K)	473	473	473	473
nature de l'échantillon de NiO	neuf	neuf	régénéré	neuf
température de la réaction d'échange (T°K)	296	291	296	373
Pression d'introduction de CO sur NiO (torrs)	88	42	55	30
α_0 %	1,63	1,46	1,63	1,63
α_∞ %	1,03	0,98	0,98	0,40
n_g	$5,46 \cdot 10^{20}$	$3,975 \cdot 10^{20}$	$4,82 \cdot 10^{20}$	$2,36 \cdot 10^{20}$
n_s	$3,00 \cdot 10^{20}$	$2,82 \cdot 10^{20}$	$3,09 \cdot 10^{20}$	$11,1 \cdot 10^{20}$
θ	0,20	0,19	0,20	0,74
[CO ₂] % dans le gaz au bout de 24 h. de réaction	0,0	0,0	0,0	0,2

Dans le but de déterminer si le gaz carbonique qui apparaît pendant la réaction d'échange provient de la réaction entre CO d'une part et d'autre part, soit des ions oxygène réticulaires soit des ions oxygène excédentaires, la réaction d'échange a été menée également au contact d'un oxyde de nickel régénéré (série expérimentale n°3). Ce solide après avoir été préparé à 200°C est chauffé en présence d'air pendant 12 heures ($P = 5$ mmHg). Il est ensuite dégazé à 200°C pendant 20 heures ($P = 10^{-6}$ mmHg). L'oxyde de nickel obtenu dans ces conditions contient encore des ions O^- adsorbés (37).

Le tableau n°4 comporte également les résultats relatifs à une réaction d'échange suivie à 100°C sur un oxyde de nickel neuf (série expérimentale n°4).

2. RECUPERATION DES PHASES ADSORBEES.

Les phases gazeuses et adsorbées à la surface de NiO ont été récupérées à l'aide d'une trompe à chute. Celle-ci permet d'obtenir une pression limite de l'ordre de 10^{-5} mmHg au dessus de NiO.

Dans la première série expérimentale les phases adsorbées sont récupérées au moyen de la trompe à chute après élimination de la phase gazeuse par détente dans tout l'appareil pendant 3 ou 4 secondes; tandis que dans les séries expérimentales 2, 3 et 4, les phases gazeuses sont également récupérées au moyen de la trompe à chute (voir tableau n°4).

Les phases adsorbées sont de deux sortes. Une est récupérée par pompage sous vide à la température de l'expérience (phase adsorbée réversiblement) et l'autre est récupérée par pompage sous vide, NiO étant porté à 200°C (phase adsorbée irréversiblement).

Après récupération, ces différentes phases sont analysées au spectromètre de masse. Les diagrammes obtenus montrent que :

- pour un même temps de réaction à la température ambiante, la phase gazeuse est plus riche en isotope $^{12}C^{18}O$ que la phase adsorbée réversiblement (voir tableau n°4),
- les phases adsorbées réversiblement et irréversiblement renferment du gaz carbonique; les quantités de CO_2 formées fi-

TABLEAU N°4

Série expérimentale	1	2	3	4
Température de la réaction d'échange (T° K)	296	291	296	373
$[C^{18}O]_0$ gaz %	1,63	1,46	1,63	1,63
$[C^{18}O]$ gaz % t = 120 h.	1,00	0,98	0,98	0,40
$[C^{18}O]$ Phase adsorbée réversiblement % t = 120 h.	0,98	0,93	0,95	0,39
Gaz récupéré (cm ³ T.P.N.) (NiO à la température de la réaction d'échange)	5,04	7,17	8,89	4,33
Gaz récupéré (cm ³ T.P.N.) (NiO porté à 200°C.)	—	7,50	9,01	4,51
Volume gazeux dans le réacteur pendant la réaction d'échange (cm ³ T.P.N.)	—	14,67	17,90	8,84
n _g	—	$3,975 \cdot 10^{20}$	$4,82 \cdot 10^{20}$	$2,36 \cdot 10^{20}$
CO adsorbé irréversiblement (cm ³ /g. T.P.N.)	8,35	8,65	6,93	3,47
Phase récupérée sur NiO maintenu à la température de l'expérience	$[CO_2]$ % (24 h. réaction)	0,4	0,5	4,5
	CO_2 cm ³ /g. T.P.N.	0,016	0,041	0,31
	mol. CO_2 /g.	$0,43 \cdot 10^{18}$	$1,10 \cdot 10^{18}$	$8,5 \cdot 10^{18}$
	θ'	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$
Phase récupérée sur NiO porté à 200°C.	$[CO_2]$ %	88	85	87
	cm ³ /g. T.P.N. de CO_2	7,34	7,35	6,03
	mol. CO_2 /g.	$1,97 \cdot 10^{20}$	$1,98 \cdot 10^{20}$	$1,61 \cdot 10^{20}$
	θ''	0,13	0,13	0,105

gurent dans le tableau n°4, ainsi que les fractions de surface de l'oxyde, θ' et θ'' susceptibles d'être réduites par CO. Les quantités de CO adsorbées irréversiblement (ligne 10 du tableau 4 séries 1, 2 et 3) sont semblables à celles trouvées par MARCELLINI (33) et RUE (2) .

II. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

I. Réaction d'échange isotopique

Les valeurs de θ (tableau n°3) montrent que, dès la température ambiante, environ 20 % des ions oxygène superficiels réticulaires de NiO sont capables de s'échanger rapidement avec les atomes ^{18}O de CO. Ce nombre est une fonction croissante de la température et, à 100°C déjà, les 3/4 de la surface peuvent subir l'échange d'oxygène.

Des valeurs semblables de θ étant obtenues avec un catalyseur neuf et un catalyseur préalablement traité par de l'oxygène et régénéré sous vide comme il a été dit précédemment (série 3 du tableau 3), il n'a pas été possible de déterminer une influence des ions O^{2-} adsorbés contenus dans l'oxyde de nickel régénéré, sur la réaction d'échange .

S'il est admis que l'adsorption irréversible de CO conduise seule à l'échange isotopique, hypothèse vraisemblable puisque les fractions adsorbées irréversiblement sont les fractions liées au solide avec les énergies les plus fortes, la réaction d'échange ne doit pas dépendre de la pression au dessus de l'oxyde dès que NiO est saturé en CO adsorbé irréversiblement . Cette condition est réalisée pour les pressions envisagées dans ce travail (tableau 3 pour les séries expérimentales 1, 2 et 3) puisqu'il a été montré (2, 33) que la quantité de CO adsorbé irréversiblement était sensiblement la même dans un domaine de pressions compris entre 30 mmHg et 450 mmHg.

Dans le tableau n°4 figurent les concentrations en isotope C^{18}O de la phase gazeuse et de la phase adsorbée réversiblement pour un même temps de réaction. Les séries expérimentales 1, 2 et 3 montrent que la phase adsorbée est légèrement moins riche en isotope C^{18}O que le gaz, c'est à-dire que la réaction d'échange est plus avancée en phase adsorbée. Il semblerait donc que la désorption de l'oxyde de carbone puisse contrôler l'étape lente

de la réaction d'échange isotopique en phase gazeuse. Il faut rappeler, en effet, que les phases adsorbées ont été récupérées puis analysées après que le gaz ait été maintenu en contact avec l'oxyde pendant 150 heures. Il convient cependant de remarquer que les différences de concentration isotopique des deux phases sont faibles et comprises dans le domaine des erreurs expérimentales.

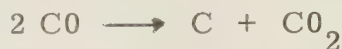
Le recouvrement de la surface par le gaz adsorbé de manière irréversible est sensiblement de 20 % et la fraction de surface qui subit l'échange isotopique à température ambiante est (tableau n°3) aussi de 20 %. Il semblerait donc que toute la surface couverte par le gaz adsorbé de manière irréversible soit susceptible de subir l'échange isotopique.

2. Formation de gaz carbonique.

Il n'a pas été trouvé de gaz carbonique dans la phase gazeuse à température ambiante (tableau n°3, dernière ligne) mais seulement à partir de 100°C où cette proportion est de 0,25 %. D'autres expériences ont montré que cette proportion est de 20 % à 150°C et de 95 % à 200°C (pourcentage trouvés après 24 heures de réaction) . KLIER (38) travaillant sur le même oxyde de nickel n'a pas observé non plus, à la température ambiante, l'apparition de CO_2 en phase gazeuse au cours de l'adsorption de CO sous des pressions de $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg, ni au cours de la désorption celle-ci étant effectuée lorsque CO est resté 90 minutes avec l'oxyde de nickel, ces conditions opératoires sont donc différentes de celles exposées ci-dessus.

La couleur de NiO change avec la formation de CO_2 , de jaune vert elle devient noire. Ce changement de couleur est dû à la formation de nickel métallique (39). Cependant à la température ambiante il y a déjà formation de gaz carbonique, comme le prouve l'analyse des phases qui restent adsorbées et qui sont récupérées sur NiO maintenu à la température ambiante (voir tableau n°4, ligne 11, séries expérimentales 1, 2 et 3) . Il faut signaler que, lors de l'analyse des phases adsorbées, la précision des mesures est environ 100 fois supérieure à celle des analyses en cours de réaction car les doses sont alors plus importantes. Le fait que le gaz carbonique ait été décelé en phase adsorbée et non en phase gazeuse peut probablement être expliqué par cette différence de précision.

Le gaz carbonique formé provient très probablement d'une réduction de la surface de l'oxyde par CO, mais il peut aussi provenir soit de la réaction de dismutation :

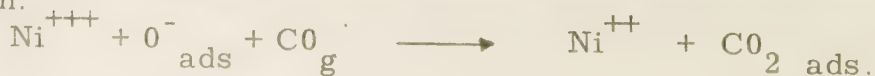


soit d'une réaction avec des atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la composition stœchiométrique que NiO fraîchement préparé par décomposition de l'hydroxyde à 200°C contient encore comme le prouvent des études relatives à la non stœchiométrie de l'oxyde de nickel (39, 40).

A température ambiante les quantités de CO₂ récupérées dans la phase adsorbée réversiblement (tableau 4, séries 1 et 2) sont trop faibles pour permettre un dosage isotopique de ce gaz. Par contre, les phases adsorbées irréversiblement à la température ambiante mais désorbables à 200°C seulement montrent que leur teneur en isotope 18 est telle que le gaz carbonique provient d'une réaction avec des atomes d'oxygène ¹⁶O (réduction de Ni¹⁶O, ou réaction avec des ions oxygène 16 adsorbés à la surface de l'oxyde de nickel). Ce résultat semble permettre d'éliminer la réaction de dismutation comme étant responsable de la formation de gaz carbonique, mais il faut remarquer que la phase adsorbée irréversiblement ne peut être récupérée que sur NiO porté à 200°C et qu'à cette température certaines réactions entre l'adsorbat et le solide interviennent avec une importance plus grande qu'à température ambiante (en particulier, une élévation de température favorise l'échange isotopique).

Les échantillons d'oxyde de nickel de la série expérimentale 3 ont été traités par l'oxygène de l'air, comme il a été dit précédemment, puis désorbés à 200° C jusqu'à obtention d'une pression résiduelle de 10⁻⁶ mmHg. Dans ces conditions NiO contient des ions oxygène adsorbés, vraisemblablement sous la forme O⁻ comme il est indiqué dans le chapitre suivant. La présence de CO₂ n'a pas été constatée en phase gazeuse.

La teneur en CO₂ de la phase adsorbée réversiblement est alors dix fois plus élevée que celle obtenue avec les échantillons d'oxyde fraîchement préparés des séries expérimentales 1 et 2 (voir tableau n°4 ligne 11). Il faut donc admettre que l'adsorption de CO à température ambiante sur un oxyde de nickel contenant des ions oxygène conduit au gaz carbonique selon l'équation:



Ce résultat est en accord avec celui de GRAVELLE (37) qui aboutit à la même conclusion par la mesure des chaleurs d'adsorption de ces gaz sur NiO à température ambiante .

L'oxyde de carbone présente donc une grande affinité pour l'oxygène adsorbé à la surface du catalyseur et l'on est en droit de se demander si le gaz carbonique contenu dans les phases réversibles récupérées à la température ambiante (séries expérimentales 1 et 2 relatives à des échantillons de NiO fraîchement préparés) ne proviendrait pas lui aussi d'une réaction de CO adsorbé avec les oxygène de NiO excédentaires par rapport à la composition stoechiométrique.

En effet, il a été démontré (39, 40) que NiO fraîchement préparé par décomposition de l'hydroxyde à 200°C contient encore des atomes d'oxygène excédentaires par rapport à la composition stoechiométrique ce nombre étant de 0,038 atome oxygène pour 100 ions oxygène réticulaires (40), soit $2,7 \cdot 10^{18}$ atomes excédentaires par gramme NiO. Pour un oxyde préparé par décomposition à 200°C, il y a environ un oxygène réticulaire superficiel pour 4 oxygène réticulaires dans la masse du solide (voir le chapitre II) S'il est admis que les oxygène excédentaires sont répartis de manière homogène dans tout le cristal, leur nombre en surface par gramme NiO doit être voisin de $0,6 \cdot 10^{18}$. Si chaque atome d'oxygène excédentaire conduit à la formation de gaz carbonique selon l'équation :



il devrait se former au plus $0,6 \cdot 10^{18}$ molécules de CO_2 par gramme NiO. Ce nombre est du même ordre de grandeur que le nombre de molécules de CO_2 trouvées dans la phase adsorbée réversiblement à température ambiante (voir le tableau 4 pour les séries 1 et 2) . La présence d'oxygène excédentaires pourrait donc rendre compte de la formation de CO_2 , dès la température ambiante, avec les hypothèses faites (répartition homogène des oxygène excédentaires dans tout le cristal) .

Mais cette quantité de CO_2 a été décelée déjà dans la phase adsorbée réversiblement. Or, il est possible de supposer qu'une fraction de l'oxyde de carbone adsorbée irréversiblement réagisse avec des oxygène superficiels et ne puisse se désorber que sous forme de CO_2 . En effet, le spectre infrarouge de l'oxyde de nickel contenant de l'oxyde de carbone comporte plusieurs bandes d'absorption (50). Certaines de ces bandes (situées à 1575 cm^{-1} et 1620 cm^{-1}), ne disparaissant pas après remise sous

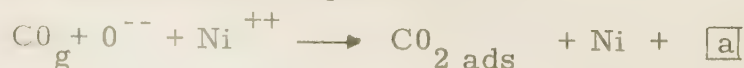
vide de l'échantillon, présentent des analogies avec celles décelées dans le spectre de bicarbonates solides (51). De plus, le spectre infrarouge de l'oxyde de nickel contenant du gaz carbonique comporte entre autres, une bande d'absorption située à 1620 cm^{-1} , bande qui se trouve également dans le spectre de NiO ayant adsorbé irréversiblement CO.

La quantité de CO_2 contenue dans la phase réversible correspond à la quantité d'oxygène excédentaire présent dans le solide en supposant que la distribution de cet oxygène est homogène. Si cette hypothèse est exacte, une fraction de CO de la phase irréversible réagirait avec des oxygène réticulaires superficiels plus réactifs que les anions normaux du réseau. D'ailleurs, WINTER (41) et KLIER (38) pensent qu'à température ambiante déjà une faible fraction de la surface de l'oxyde est réduite par CO.

La couleur plus sombre prise par NiO après l'adsorption de CO fait également penser à la formation de nickel métallique en faible quantité. θ' représente alors la fraction de la surface de l'oxyde réduite à température ambiante par CO (voir le tableau n° 4 pour les séries expérimentales 1 et 2). Elle est seulement de l'ordre de quelques dix millièmes.

θ'' du tableau n°4 (expériences 1, 2 et 3) représente la fraction de la surface de l'oxyde réduite par CO lors de la récupération par chauffage de NiO à 200°C de la phase adsorbée irréversiblement à la température ambiante. Elle est de l'ordre du dixième. Le recouvrement de la surface par le gaz adsorbé de manière irréversible étant sensiblement de 20 % (ce qui a été dit précédemment), il apparait que la moitié des molécules de CO adsorbées irréversiblement sont capables de réduire NiO lors de leur désorption à 200°C . Les phases adsorbées irréversiblement ont été récupérées chaque fois de façon identique (même vitesse de chauffage de l'oxyde suivie de la même durée de pompage. Mais la teneur en CO_2 de ces phases est certainement supérieure à celle des phases irréversibles à la température ambiante - teneur qu'il n'a pas été possible de déterminer - puisqu'une augmentation de température favorise la formation de CO_2 .

La formation de gaz carbonique peut résulter d'une réaction directe de CO sur les oxygène superficiels réticulaires de NiO. dès la température ambiante, la surface de l'oxyde étant alors réduite selon l'équation (42) :



[a] étant une lacune anionique .

Mais il peut aussi se former un ion carbonate faisant intervenir deux oxygène superficiels réticulaires (42,43) , selon l'équation:



la destruction de l'ion carbonate réticulaire donnant alors naissance au gaz carbonique. Ce mécanisme de formation de l'ion carbonate réticulaire à la température ambiante a été observé par KEIER et KUTSEVA (44) sur un oxyde de nickel de faible surface spécifique obtenu par décomposition du carbonate de nickel dans l'air à 900°C et le taux de cette réaction demeure faible puisqu'il ne concerne que 0,5 % du recouvrement de la surface de l'oxyde. WINTER (45) admet aussi qu'une faible fraction de CO s'adsorbe sous forme d'ion carbonate.

III. MECANISME DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE .

Avant de proposer un mécanisme possible pour la réaction d'échange isotopique sur NiO, il est nécessaire de présenter les résultats publiés concernant l'adsorption de CO sur l'oxyde de nickel afin d'avoir des informations sur la nature des sites d'adsorption d'une part (Ni^{++} ou O^{--}), et sur le type de liaison adsorbat-solide d'autre part.

DRY et STONE (46) étudiant la réaction d'oxydation de CO sur NiO préparé par décomposition du nitrate de nickel à 500°C et chauffage ultérieur à 1000°C dans l'air admettent une adsorption de l'oxyde de carbone sous forme ionique CO^+ , tandis que KLIER travaillant sur un oxyde de grande surface spécifique considère comme improbable cette forme ionisée (47).

L'oxyde de carbone, gaz donneur d'électrons (48) , s'adsorbe à température ambiante sur NiO sans que la conductivité électrique du solide varie (3). La calorimétrie indique pour l'adsorption de quantités croissantes de CO une forte chaleur différentielle d'adsorption suivie d'une chaleur plus faible. La courbe de chaleurs différentielles est formée de trois parties : première partie $Q > 40$ kcal./mole, deuxième partie Q compris entre 30 kcal./mole et 8 kcal./mole, troisième partie $Q < 8$ kcal/mole représentant la majeure partie de l'adsorption irréversible (5,5 cm³/g sur 7 cm³/g adsorbés sous la pression d'oxyde de carbone de 35 mmHg (49).

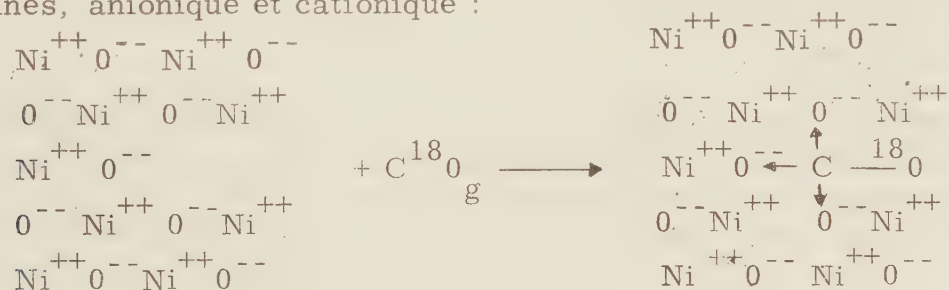
D'après GRAVELLE (49) le schéma précédent traduirait l'existence de plusieurs phénomènes d'adsorption. Le spectre infrarouge de l'oxyde de nickel contenant de l'oxyde de carbone adsorbé révèle que l'oxyde de carbone se fixe très probablement selon différents mécanismes (50). Ce spectre comporte, en effet, deux bandes respectivement à 2060 cm^{-1} et à $1960\text{-}1970\text{ cm}^{-1}$ qui sont caractéristiques de liaisons entre l'oxyde de carbone et les ions nickel. La bande à 2060 cm^{-1} correspond à la liaison d'une molécule d'oxyde de carbone avec un ion nickel ; cette chimisorption serait réversible. La bande de $1960\text{-}1970\text{ cm}^{-1}$ correspond à la liaison d'une molécule d'oxyde de carbone avec deux ions nickel (chimisorption irréversible) . D'autre part le spectre d'absorption infrarouge comporte également une bande qui selon l'échantillon se situe à 1575 cm^{-1} ou à 1620 cm^{-1} . Ces bandes qui ne disparaissent pas après remise sous vide du solide . Certains échantillons présentent même les deux bandes à la fois. Ces dernières bandes ont des analogies avec celles décelées dans le spectre de bicarbonates solides (51).

L'existence d'ions de cette espèce à la surface de NiO après adsorption d'oxyde de carbone n'a pas été démontrée. Cependant la présence de ces bandes dans le spectre d'absorption du solide recouvert par C0 démontre que des interactions existent entre des ions oxygène superficiels et la molécule de C0 adsorbée. Les spectres infrarouges après l'adsorption de l'oxyde de carbone sur des oxydes de nickel préparés à différentes températures, permettent dans une certaine mesure de préciser la nature des ions oxygène qui peuvent participer à l'apparition de ces bandes . Lorsque l'oxyde de carbone est fixé sur NiO préparé à des températures supérieures à 230°C , les bandes dans la région $1575\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ n'apparaissent plus. Or, il a été montré (40) que lorsque l'oxyde est préparé à 250°C , il apparaît du nickel métallique, ce qui suppose qu'une certaine fraction de l'oxygène réticulaire quitte le solide. Ces ions oxygène faiblement coordonnés seraient donc ceux qui conduisent par interaction avec l'oxyde de carbone, à la production des bandes dans la région $1575\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ du spectre infrarouge. Enfin, comme la bande à 1575 cm^{-1} apparaît dans le spectre infrarouge du solide recouvert par l'oxyde de carbone, lorsque celui-ci a été préalablement préparé à 190°C , mais non lorsqu'il est préparé à 230°C , il faut supposer que les ions oxygène qui conduisent à la formation de cette bande sont encore plus labiles que ceux qui participent à l'apparition de la bande à 1620 cm^{-1} . Ces ions oxygène seraient ceux qui réagissent avec l'oxyde de carbone au début de l'adsorption de ce gaz, la chaleur d'adsorption étant alors de 42 kcal. /mole . Cette chaleur n'est plus décelée lorsque l'oxyde est préparé à 250°C .

Ces résultats montrent que des interactions existent entre des ions oxygène superficiels et l'oxyde de carbone à la température ambiante. Ce fait est en accord avec l'échange observé. Il semblerait cependant que ces interactions soient limitées à un petit nombre d'ions oxygène superficiels qui sont, soit des ions oxygène excédentaires, soit des ions oxygène réticulaires moins fortement coordonnés que les autres.

La réaction d'échange isotopique de l'oxygène entre $C^{18}O$ et $Ni^{16}O$ doit faire intervenir les fractions adsorbées de façon irréversible. Ces fractions représentent un volume de $8,5 \text{ cm}^3/\text{g NiO}$ environ (tableau n°4, ligne 10, séries 1 et 2). Le recouvrement de la surface par la phase adsorbée irréversiblement étant de 0,2 de même que la fraction de surface de l'oxyde subissant l'échange (tableau n°3, ligne 12 séries 1 et 2), il semble que toute la fraction de surface de l'oxyde couverte irréversiblement soit susceptible de subir l'échange d'oxygène à la température ambiante, s'il est admis que chaque site d'adsorption irréversible de l'oxyde de carbone entraîne l'échange d'un seul ion oxygène superficiel de NiO .

Cette hypothèse n'est pas nécessairement exacte dans le cas où les sites d'adsorption de l'oxyde de carbone sont liés aux défauts du réseau. Or, l'état cristallin de NiO préparé à température modérée (200°C) présente certainement une structure désorganisée et comporte par suite de nombreux défauts, chaque lacune anionique et cationique pouvant être un site actif de la réaction d'échange. Soit une fraction de la surface présentant une paire de lacunes voisines, anionique et cationique :

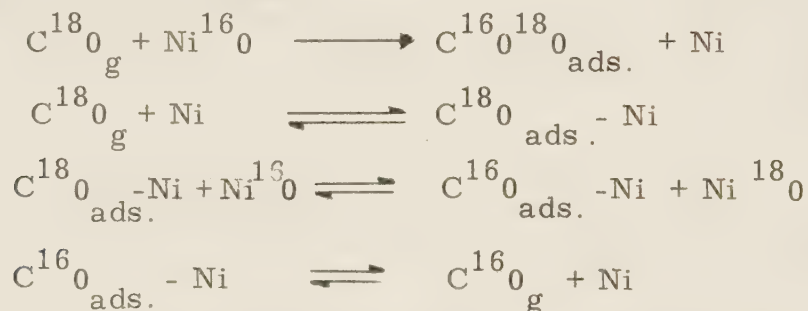


la molécule de $C^{18}O$ peut s'adsorber de manière que l'atome de carbone se place sur la lacune cationique et l'atome d'oxygène sur la lacune anionique. Il se formerait alors un complexe superficiel faisant intervenir au plus trois oxygène superficiels réticulaires (21) susceptibles de prendre part à la réaction d'échange, sans réduction de l'oxyde. Un seul site d'adsorption (paire de lacunes) pour-

rait alors entraîner l'échange de trois ions oxygène de la surface de l'oxyde, avec trois molécules de CO.

Bien qu'il ait été montré que le recouvrement de la surface de l'oxyde par la phase adsorbée irréversiblement est égal à la fraction de surface subissant l'échange à la température ambiante, une fraction seulement de la phase adsorbée irréversiblement serait responsable de l'échange isotopique total puisque certains sites d'adsorption irréversible (paire de lacunes) entraineraient l'échange de plusieurs ions oxygène superficiels de NiO. L'échange isotopique serait alors essentiellement lié aux défauts du réseau cristallin et à la formation d'un complexe superficiel avec plusieurs ions oxygène de l'oxyde de nickel.

KLIER (20) utilisant le même oxyde de nickel, fait intervenir du nickel métallique comme catalyseur de la réaction d'échange selon le schéma :



Ce mécanisme suppose comme première étape que l'oxyde de carbone réduise certains ions nickel à l'état Ni°, les atomes de nickel jouant ensuite le rôle d'un catalyseur dans la réaction d'échange.

Il semble en effet que le pouvoir réducteur de l'oxyde de carbone doive être associé à la réaction d'échange isotopique. Lorsque cette réaction est conduite à 100°C, et non plus à la température ambiante, environ 74 % des ions oxygène superficiels sont échangés. Or, cette température est proche de la température de réduction rapide de l'oxyde (120°C). Les résultats obtenus ne permettent cependant pas d'infirmier ou de confirmer le mécanisme proposé par KLIER. Il faut remarquer finalement que, dès que le nickel métallique est présent en très faible quantité dans NiO (0,022 atome Ni° % NiO), l'oxyde est faiblement ferromagnétique, ce qui suppose que les atomes de nickel se sont groupés en cristallites de ce métal (39).

IV- CONCLUSIONS.

La réaction d'échange isotopique de ^{18}O de l'oxyde de carbone avec l'oxygène réticulaire de NiO a été mise en évidence dès la température ambiante. Elle comprend deux processus intervenant avec des vitesses différentes. La réaction rapide concerne la réaction d'échange de l'oxygène entre CO et les ions oxygène superficiels de l'oxyde. Une fraction seulement de la surface (20 %) participe à cet échange à température ambiante tandis que pour des températures plus élevées une fraction de surface plus importante échange l'oxygène.

La réaction lente qui continue à vitesse à peu près constante ne semble pas devoir être attribuée à un phénomène de diffusion de l'oxygène 18 vers l'intérieur du solide mais plutôt à un phénomène de migration des ions oxygène superficiels vers les centres actifs de la réaction où l'échange intervient. On sait en effet que les phénomènes de diffusion superficielle interviennent à des températures plus modérées que les phénomènes de diffusion volumique (52, 53).

A température modérée et notamment dès 100°C la réaction de réduction de l'oxyde de nickel par CO intervient, le gaz carbonique ainsi formé pouvant passer en phase gazeuse. A température ambiante une faible fraction de surface, de l'ordre du millième, est déjà réduite par CO, et le gaz carbonique formé repasse en phase gazeuse lors de la désorption à température ambiante.

Les mesures des chaleurs différentielles de l'adsorption irréversible de CO montrent que les premières fractions s'adsorbent sur NiO fraîchement préparé avec des chaleurs supérieures à 40 kcal./mole. Ces fractions conduisant probablement à la formation de CO_2 , soit directement, soit par l'intermédiaire d'un ion carbonate superficiel, n'intéressent qu'une faible partie de la surface de l'oxyde (0,3%). Elles ne participent pas à l'échange isotopique. Les interactions entre l'oxyde de carbone et certains ions oxygène faiblement coordonnés qui conduisent à l'apparition de la bande à 1620 cm^{-1} dans le spectre de NiO recouvert par ce gaz, seraient responsables de l'échange isotopique constaté. La nature de ces interactions n'a cependant pas pu être précisée. Selon WINTER, un échange d'oxygène pourrait avoir lieu sur une surface oxyde privée de tout oxygène adsorbé, à condition que CO soit adsorbé sous forme d'ion carbonate. Cet au-

teur ayant constaté (45) qu'une faible fraction de l'oxygène réticulaire superficiel (0,34 %) d'un oxyde de nickel de faible surface spécifique subit l'échange lorsque l'oxyde de carbone est mélangé avec de l'oxygène en vue de la réaction catalytique d'oxydation, en conclut que cette réaction se produit par un mécanisme d'extraction d'oxygène réticulaire sur quelques sites peu nombreux et admet qu'une faible fraction de CO s'adsorbe sous forme d'ion carbonate.

Les fractions d'oxyde de carbone, adsorbées de manière irréversible avec des chaleurs inférieures à 40 kcal./mole seraient responsables de l'échange isotopique d'oxygène. Il n'a pas été possible de donner un mécanisme détaillé de la réaction d'échange. Il est probable cependant que l'échange se trouve lié aux défauts du réseau cristallin.

Bien que la fraction de surface de l'oxyde subissant l'échange soit égale à la fraction de surface couverte par la phase adsorbée de façon irréversible, à la température ambiante, il n'est pas certain que toutes les molécules d'oxyde de carbone adsorbées irréversiblement puissent s'échanger. En effet; il a été montré que certains sites d'adsorption peuvent entraîner l'échange de plusieurs ions oxygène superficiels de l'oxyde de nickel. Dans ces conditions seules les fractions adsorbées irréversiblement avec les chaleurs les plus élevées (mais inférieures à 40 kcal./mole) entraîneraient un échange isotopique d'oxygène. Ces fractions bien que fortement liées à la surface peuvent repasser en phase gazeuse, après échange isotopique avec la surface, comme le prouve l'étude suivante faite par KLIER (42): sur un oxyde de nickel de grande surface spécifique ne contenant que du $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ adsorbé irréversiblement, on envoie du $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ gazeux. Il apparaît des molécules marquées à l'isotope 14 dans la phase gazeuse.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE DE L'OXYGENE GAZEUX AVEC LES IONS OXYGENE DE NiO.

I. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'ECHANGE.

Au cours de cette étude, nous avons cherché à déterminer: d'une part, le domaine de température dans lequel il faut se placer pour étudier la cinétique de la réaction d'échange et d'autre part l'étendue de l'échange et ses lois, à différentes températures.

1. Expériences préliminaires.

Des échantillons d'Ig de NiO préparés par décomposition sous vide de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 200°C ont été mis en contact pendant 24 heures avec l'oxygène gazeux enrichi en isotope 18 (pression de 10 cm Hg). Au contact de l'oxygène, l'oxyde de nickel devient instantanément noir. Le gaz est ensuite analysé au spectromètre de masse. Les premières expériences faites à température ambiante ne montrent aucun appauvrissement de la phase gazeuse en isotope 18.

Les phases gazeuses adsorbées à la surface de NiO ont été récupérées à l'aide de la trompe à chute. Il n'a pas été possible après désorption à température ambiante de faire reprendre à l'oxyde sa couleur initiale, celui-ci restant toujours de couleur noire, ce qui traduit une adsorption irréversible d'oxygène (19).

Les phases adsorbées, après récupération à la température ambiante, sont analysées au spectromètre de masse. Les diagrammes obtenus sont identiques à ceux de la phase gazeuse ce qui montre que la composition isotopique de la phase adsorbée récupérée à la température ambiante est la même que celle de la phase gazeuse. Aucun échange isotopique d'oxygène avec le solide n'a donc pu être mis en évidence à la température ambiante, ni dans la phase gazeuse, ni dans la phase adsorbée réversiblement ni dans la phase adsorbée irréversiblement qui se désorbe à 200°C .

Une expérience faite à 260°C montre un appauvris-

sement en isotope 18 de la phase gazeuse. Il est évident que pour suivre l'échange à 260°C, l'hydroxyde de nickel a dû être décomposé sous vide en oxyde à la même température.

La variation en teneur isotopique du gaz a pu être suivie. La courbe donnant ces variations est représentée sur la fig. 10. Elle montre que ^{18}O s'échange aisément avec Ni^{16}O à 260°C.

La concentration en ^{18}O décroît d'abord rapidement (partie AB) et ensuite très lentement (partie BC). Il semble normal d'attribuer l'échange rapide initial à une réaction entre ^{18}O adsorbé et les ions oxygène superficiels les plus actifs de l'oxyde, tandis que l'échange plus lent pourrait résulter d'une réaction avec les portions beaucoup moins actives de la surface de l'oxyde, ou d'une diffusion d'ions oxygène des couches sous-jacentes du solide vers la surface où l'échange intervient. La réaction AB peut être séparée de la réaction lente BC mais la détermination de $[\text{}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_{\infty}$ pour la première partie de la réaction présente une difficulté. Afin d'éliminer l'influence de la réaction lente sur le processus d'échange rapide, la partie linéaire BC est extrapolée au temps zéro (point D) et la valeur prise pour $[\text{}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_{\infty}$ est la moyenne arithmétique des concentrations aux points D et B. Cette valeur correspond sensiblement à la concentration en molécules $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse lorsque l'équilibre pour le processus AB est atteint.

Les valeurs expérimentales du tableau n°5 permettent de porter sur un graphique

$$\log_{10} ([\text{}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_t - [\text{}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_{\infty}) = f(t) \text{ (fig. 11)}.$$

Un segment de droite est obtenu, ce qui traduit une réaction du premier ordre (voir chapitre I).

L'oxyde de nickel stoechiométrique utilisé comme catalyseur de la réaction d'oxydation de CO à température ambiante (3) ou comme catalyseur de la décomposition du protoxyde d'azote (54) est obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 200°C ou 250°C. A 200°C, une faible fraction de la surface seulement participe à l'échange, comme il est indiqué plus loin. Aussi a-t-il été nécessaire de préparer NiO à 250°C et d'étudier la réaction d'échange à cette même température pour avoir une vitesse et un échange appréciables. Mais à cette température l'oxyde prend une

TABLEAU n° 5 .

Valeurs expérimentales obtenues à 260°C sous $P_{O_2} = 79$ torrs - Poids NiO = 0,85 g.			
temps(heures)	$\{^{16}_0^{18}O\}_t$ gaz %	$(\{^{16}_0^{18}O\}_t - \{^{16}_0^{18}O\}_\infty)$ gaz	$\log(\{^{16}_0^{18}O\}_t - \{^{16}_0^{18}O\}_\infty)$
0	3,30	2,15	0,332
5	2,60	1,45	0,161
10	2,08	0,93	$\bar{1},968$
20	1,55	0,40	$\bar{1},602$
30	1,32	0,17	$\bar{1},230$
40	1,22	0,07	$\bar{2},845$
72	1,10	$\{^{16}_0^{18}O\}_\infty \text{ \%} = 1,15$ $k_e \text{ (heure}^{-1}\text{)} = 0,085$ $k_o \text{ (heure}^{-1}\text{)} = 0,022$ $v_o \text{ (atome/h.)} = 0,39 \cdot 10^{20}$ $n_s = 1,44 \cdot 10^{21}$	
120	1,02		
144	0,98		
192	0,96		
240	0,95		

Fig. 10

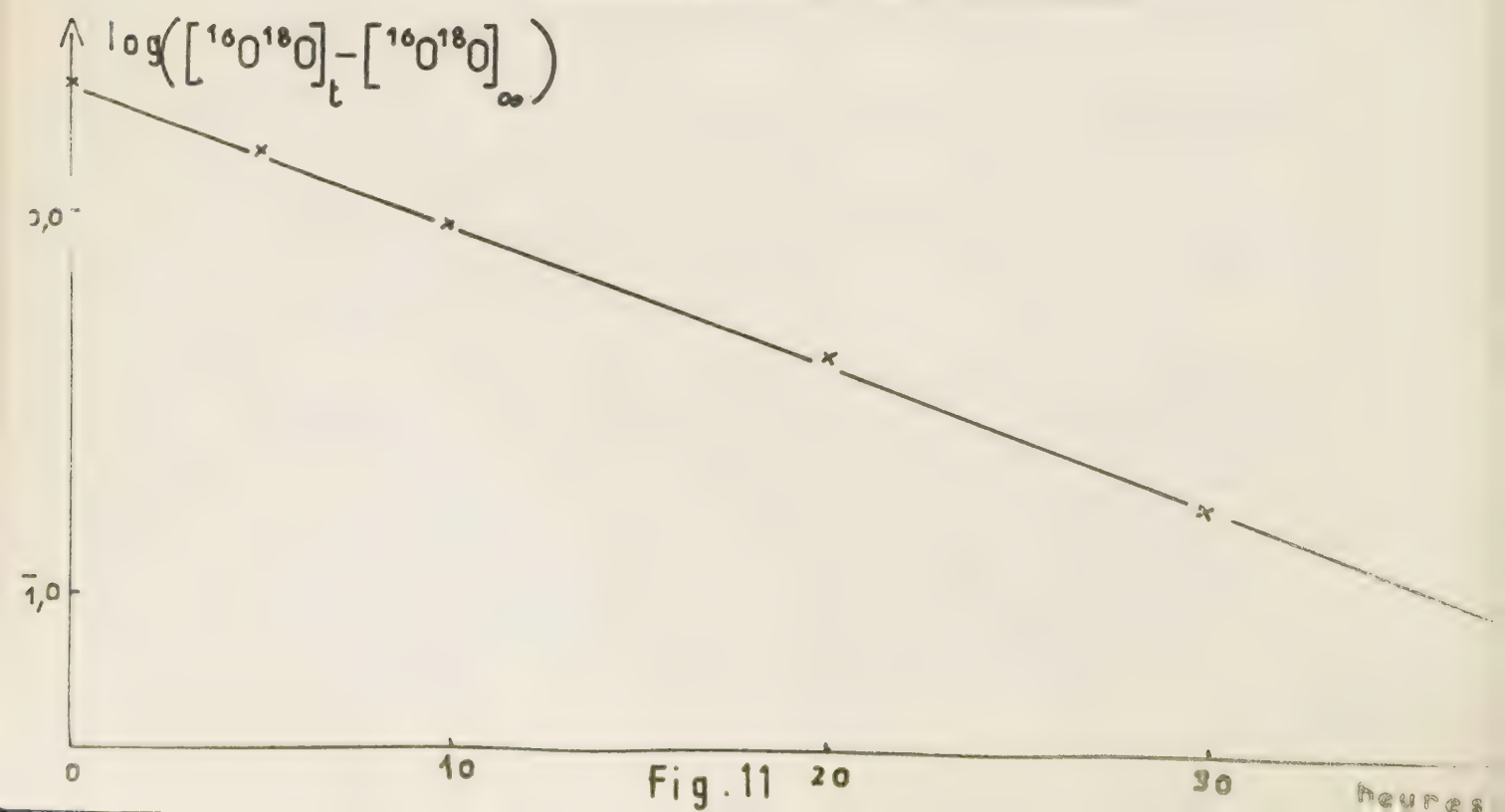
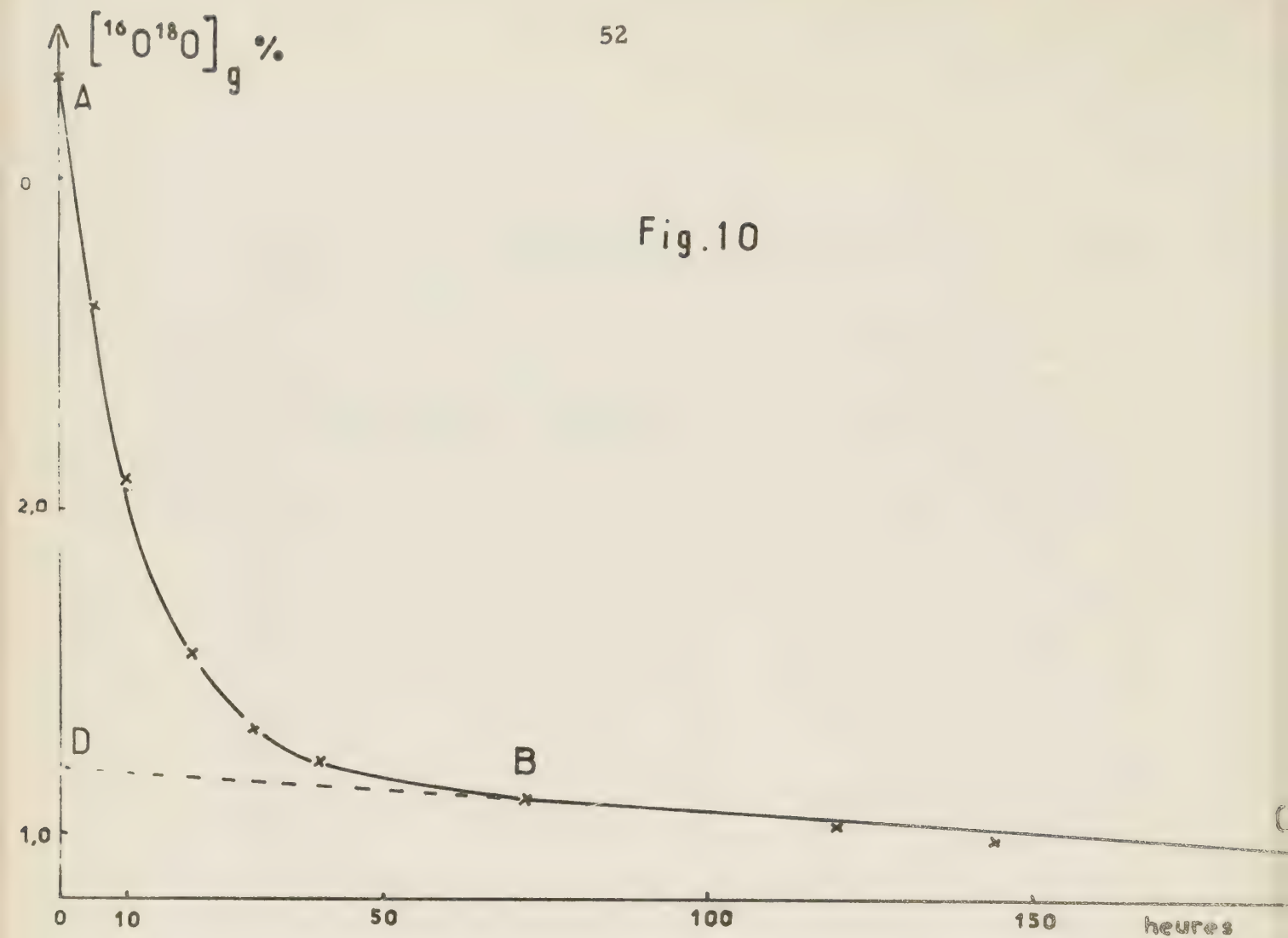


Fig. 11

couleur plus foncée et la formation de nickel métallique est possible (39). Seul le processus rapide AB a été étudié. Le processus lent BC, en raison de sa vitesse trop faible, n'a pas pu faire l'objet de calculs. Cependant les phases adsorbées ont été récupérées et analysées, dans tous les cas, après que l'oxygène ait été maintenu au contact de NiO pendant des temps compris entre 100 et 150 heures. La composition de ces phases apporte donc des informations sur le processus lent BC et non sur le processus rapide d'échange AB.

2. Cinétique de la réaction d'échange à 250°C.

L'oxyde de nickel obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 250°C sous une pression de 10^{-6} mm Hg a une coloration marron clair et non jaune vert comme l'oxyde préparé à 200°C. Au contact de l'oxygène il devient instantanément noir.

La réaction d'échange a été suivie sous des pressions d'oxygène comprises entre 2, 4 et 20 cm Hg.

Les courbes expérimentales sont obtenues, pour une pression donnée, en portant la concentration en molécules $^{16}_{0}^{18}_{0}$ de la phase gazeuse en fonction du temps : $\left[^{16}_{0}^{18}_{0} \right]_g = f(t)$ (fig. 12).

En portant sur un graphique $\log_{10} \left[^{16}_{0}^{18}_{0} \right]_t - \left[^{16}_{0}^{18}_{0} \right]_{\infty} = f(t)$ pour une pression donnée (fig. 13), un segment de droite est obtenu (réaction du premier ordre). A partir de ce graphique est calculée la valeur de la constante expérimentale de vitesse k_e . En effet, il a été montré au chapitre I que la réaction d'échange obéit à l'équation différentielle :

$$-\frac{d\alpha}{dt} = k_e (\alpha_t - \alpha_{\infty})$$

qui, intégrée, donne : $\text{Log} (\alpha_t - \alpha_{\infty}) = -k_e t + C^{te}$

Si les concentrations en $^{18}_{0}$ exprimées en % sont remplacées par les concentrations en $^{16}_{0}^{18}_{0}$ exprimées en %,

$$\alpha_t - \alpha_{\infty} = \frac{1}{2} ({}^{16}_{0}^{18}_{0}_t - {}^{16}_{0}^{18}_{0}_{\infty})$$

et $\log_{10} \left(\left[^{16}_{0}^{18}_{0} \right]_t - \left[^{16}_{0}^{18}_{0} \right]_{\infty} \right) = -k'_e t + C^{te}$ avec $k_e = 2,303k'_e$

k'_e est obtenu directement à partir des graphiques de la fig. 13, d'où les valeurs de k_e . Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau n°6. Les définitions de k_o , n_g et n_s qui figurent également dans ce tableau ont été données dans le premier chapitre. Il ressort de ce tableau que, pour une température donnée et un domaine de pressions compris entre 1,4 et 20 cm Hg, k_o et n_g ne dépendent pas de la pression d'oxygène au dessus de l'oxyde de nickel. Il est donc possible d'en conclure soit que l'étape la plus lente du processus d'échange rapide ne fait pas intervenir l'oxygène de la phase gazeuse- soit que dans le domaine de pression étudié, l'oxygène sature la surface du solide.

Il faut remarquer que la transformée linéaire des courbes cinétiques (fig. 13) coupe l'axe des ordonnées en un point légèrement différent de celui correspondant à la valeur initiale $\{^{16}_0^{18}_0\}$. La valeur de $\{^{16}_0^{18}_0\}$ obtenue à partir de ces courbes est toujours inférieure à la valeur expérimentale. Cela peut s'expliquer par le fait que la pression varie au cours de la réaction jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint, mais il n'est pas exclu qu'une fraction de la surface de l'oxyde, très active dans la réaction d'échange puisse réagir avec une vitesse plus grande que le reste de la surface.

La vitesse initiale de la réaction d'échange est donnée directement par (voir chapitre I) :

$$v_o = n_g \cdot k_e \cdot (\alpha_o - \alpha_\infty) ; \alpha \text{ exprimé en atomes } \%$$

qui peut s'écrire

$$v_o = n_g \cdot (v_{\text{exp.}})_o \text{ avec } (v_{\text{exp.}})_o = k_e (\alpha_o - \alpha_\infty)$$

Les valeurs de $(v_{\text{exp.}})_o$ et v_o sont portées dans le tableau n°6.

Les tangentes des courbes cinétiques de la fig. 12 au point d'abscisse zéro, donnent la valeur de $(\frac{d\alpha}{dt})_o$, vitesse expérimentale initiale de la réaction. Cette vitesse expérimentale dépend de la pression d'oxygène pour une température donnée. Il a été possible de trouver une relation liant $(v_{\text{exp.}})_o$ et la pression. Elle est de la forme :

$(v_{\text{exp.}})_o = a \cdot P^n$ où a est une constante qui dépend de l'appareillage utilisé et $n = -1$.

$(v_{\text{exp.}})_o$ est donc inversement proportionnelle à la pression d'oxygène.



Fig. 12

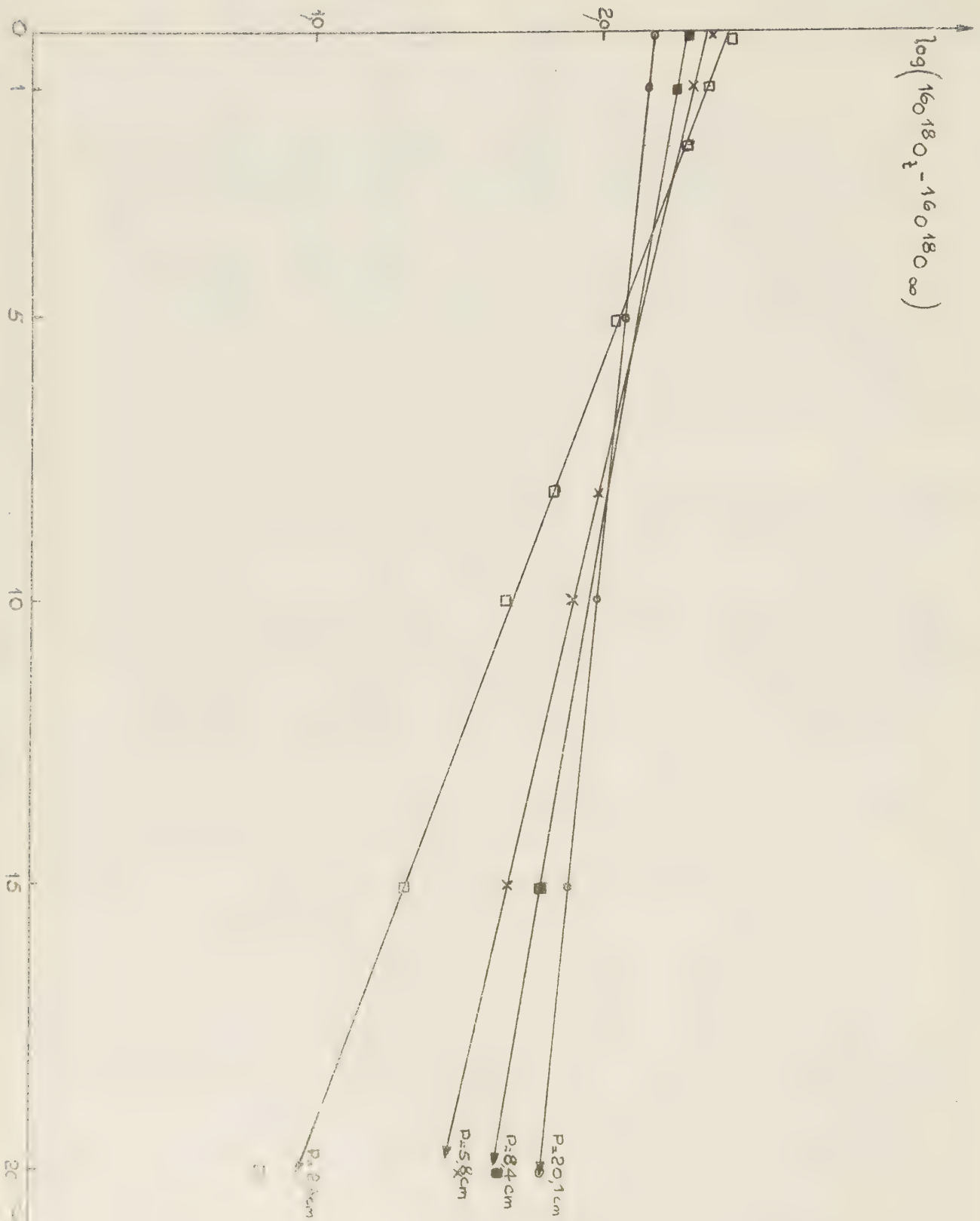


Fig. 13

Par contre, la vitesse initiale v_o de la réaction d'échange pour une température donnée ne dépend pas de la pression d'oxygène au dessus de l'oxyde de nickel pour le domaine de pressions étudié.

3. Influence de la température sur la réaction d'échange-Energies d'activation.

Afin de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'échange, l'influence de la température sur la constante de vitesse de la réaction a été étudiée dans l'intervalle de températures comprises entre 250°C et 270°C. Les courbes de la fig. 14 représentent pour chacune des températures considérées, les variations de $[^{16}_0^{18}_0]_g$ en fonction du temps. Les valeurs des constantes de vitesse données dans le tableau n°7 ont été calculées comme précédemment à partir des pentes des droites obtenues en portant $\log_{10} ([^{16}_0^{18}_0]_t - [^{16}_0^{18}_0]_\infty) = f(t)$. Elles sont relatives au même poids du catalyseur (0,85 g) dont la surface spécifique est de 160 m²/g. Dans le même tableau figurent les valeurs de n_s et v_o .

L'énergie d'activation de la réaction a été déterminée en portant dans un diagramme d'ARRHENIUS les valeurs de k_o indiquées dans le tableau n°7.

$$\log(k_o) = -\frac{E}{2,3 R} \cdot \frac{1}{T} + C^{te}$$

La figure 15 représente les variations de $\log(k_o) = f(\frac{1}{T})$.

$$E = 7 \text{ kcal./mole}$$

sur la même figure les variations de $\log(k_e)$ pour une même pression sont représentées :

$$E = 15 \text{ kcal./mole}$$

n_s augmente avec la température. Il a été possible de déterminer une énergie d'activation de ce processus en portant dans un diagramme d'ARRHENIUS les valeurs de $\log(n_s)$ (fig. 16):

$$e = 8 \text{ kcal/mole}$$

L'énergie d'activation du début de la réaction E_i est calculée de la même façon à partir des valeurs de la vitesse initiale du tableau n°7, en exprimant $\log(v_o) = f(\frac{1}{T})$ (fig. 17).

$$E_i = 15 \text{ kcal/mole}$$

TABLEAU n° 6

série expériment. n°	1	2	3	4
poids NiO (g)	0,850	0,850	0,850	0,850
vol. réact. (cm ³)	147	147	147	147
Tempér. de préparat. NiO (T°K)	523	523	523	523
Tempér. de la réact. échange (T°K)	523	523	523	523
Pression d'introduction de O ₂ sur NiO (cmHg)	2,40	5,80	8,40	20,1
$\left[{}^{16}_0{}^{18}_0 \right]_{\text{O}}$ du gaz %	3,30	3,30	3,30	3,35
$\left[{}^{16}_0{}^{18}_0 \right]_{\infty}$ du gaz %	0,72	1,05	1,25	1,90
n_g	$1,30 \cdot 10^{20}$	$3,15 \cdot 10^{20}$	$4,56 \cdot 10^{20}$	$10,9 \cdot 10^{20}$
n_s	$12,75 \cdot 10^{20}$	$13,0 \cdot 10^{20}$	$13,1 \cdot 10^{20}$	$12,5 \cdot 10^{20}$
k_e (heure ⁻¹)	0,190	0,092	0,071	0,042
k_o (heure ⁻¹)	0,0205	0,0205	0,0205	0,0210
$(v_{\text{exp.}})_o = k_e (\alpha_o - \alpha_{\infty})$	0,245	0,105	0,073	0,030
atomes/heure				
v_o (atomes/heure)	$0,32 \cdot 10^{20}$	$0,33 \cdot 10^{20}$	$0,33 \cdot 10^{20}$	$0,33 \cdot 10^{20}$

En portant dans un diagramme d'ARRHENIUS les valeurs de $\log (k \cdot n)$ une énergie globale d'activation, E_a , de la réaction est trouvée égale à 15 kcal. /mole (fig. 17) , ce qui est en accord avec la relation :

$$E_a = E + e$$

4. Seuil de sensibilité de la réaction d'échange.

Il nous a semblé intéressant de mettre en évidence la température à partir de laquelle, avec la précision de nos mesures, il est possible de constater un échange isotopique. Des mesures faites sur des échantillons d'1,5 g Ni (OH)₂ montrent qu'à 200° C déjà un léger échange d'oxygène intervient.

La cinétique de la réaction a pu être suivie à cette température et les résultats obtenus sont portés dans le tableau n°8.

TABEAU n° 8

poids de NiO (g)	$\left[\begin{smallmatrix} 16 & 18 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]_{\text{gaz}} \%$	$\left[\begin{smallmatrix} 16 & 18 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]_{\text{gaz}} \%$	Volume réact. (cm ³)	Tempér. de la réact. (° K)	n_g	n_s	$k_e \text{ hre}^{-1}$
1,3	3,35	2,60	190	473	$8,10 \cdot 10^{20}$	$2,14 \cdot 10^{20}$	0,031

Aucune étude cinétique n'a pu être faite à des températures inférieures à 200°C . Il n'est cependant pas exclu qu'un nombre très faible d'ions oxygène puisse s'échanger à ces températures.

5. Analyse des phases adsorbées.

Les phases adsorbées à la surface de NiO sont récupérées à l'aide de la trompe à chute permettant d'obtenir une pression limite de l'ordre de 10^{-5} mmHg au dessus de l'oxyde porté à 200°C.

Il n'a pas été possible après désorption de faire reprendre à l'oxyde sa couleur initiale, celui-ci restant de couleur grise après récupération, par pompage pendant 20 heures, de l'oxygène adsorbé.

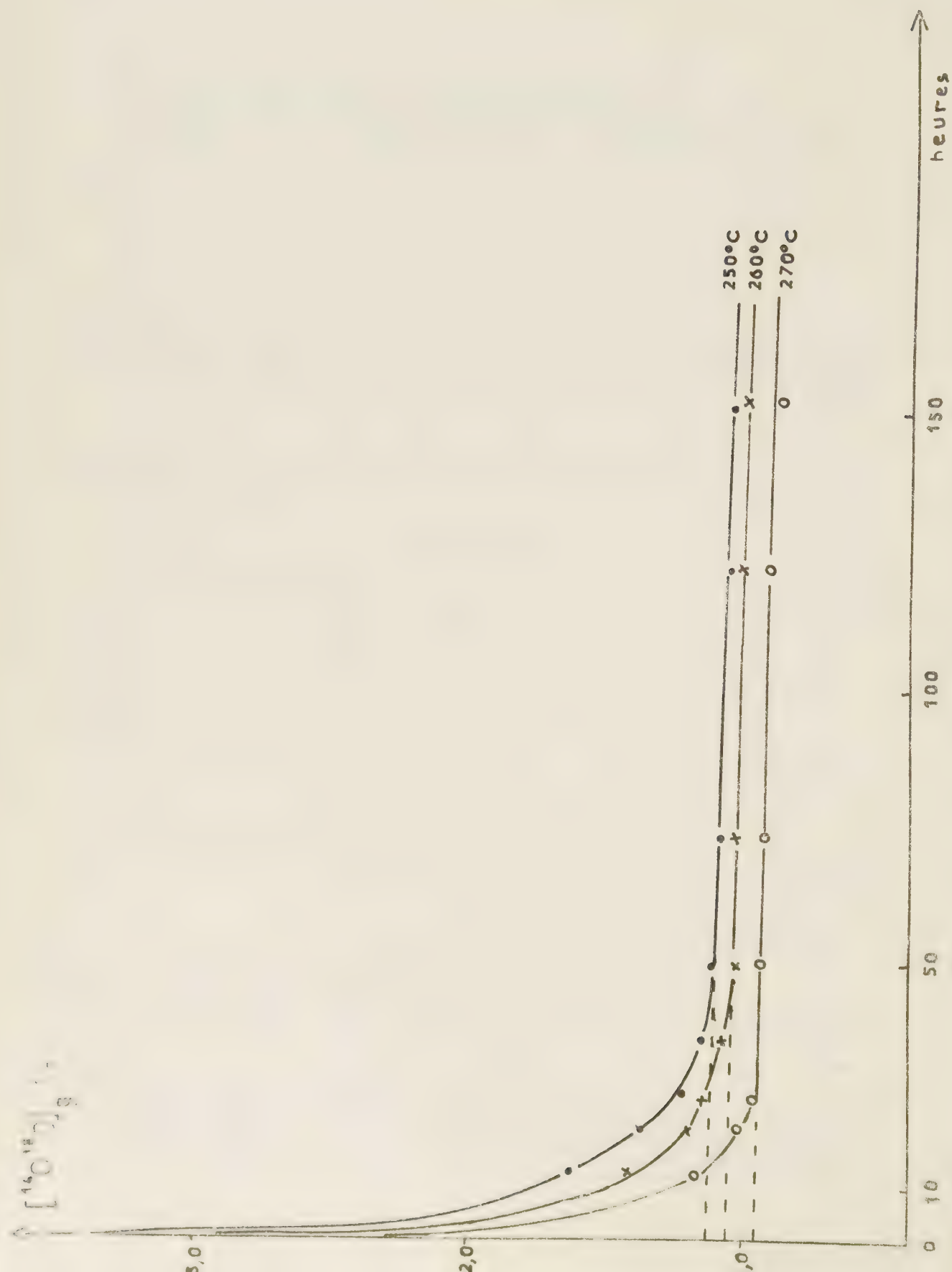


Fig 14

TABLEAU n° 7.

Série expériment.	1	2	3
Températ. de prépar. NiO(T°K)	543	543	543
Températ. de la réact. échge(T°K)	523	533	543
Pression d'introd. de O ₂ sur NiO(torr)	81	81	82
volume réacteur (cm ³)	147	147	147
$\left[\begin{smallmatrix} 16 & 18 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]_{t=0}$ gaz %	3,35	3,35	3,32
$\left[\begin{smallmatrix} 16 & 18 \\ 0 & 0 \end{smallmatrix} \right]$ gaz %	1,12	1,04	0,95
n _g	$4,40 \cdot 10^{20}$	$4,31 \cdot 10^{20}$	$4,22 \cdot 10^{20}$
n _s	$10,5 \cdot 10^{20}$	$18,6 \cdot 10^{20}$	$22,1 \cdot 10^{20}$
k _e (heure ⁻¹)	0,126	0,176	0,212
k _o (heure ⁻¹)	0,030	0,035	0,039
v _o (atomes/hre)	$0,62 \cdot 10^{20}$	$0,89 \cdot 10^{20}$	$1,07 \cdot 10^{20}$

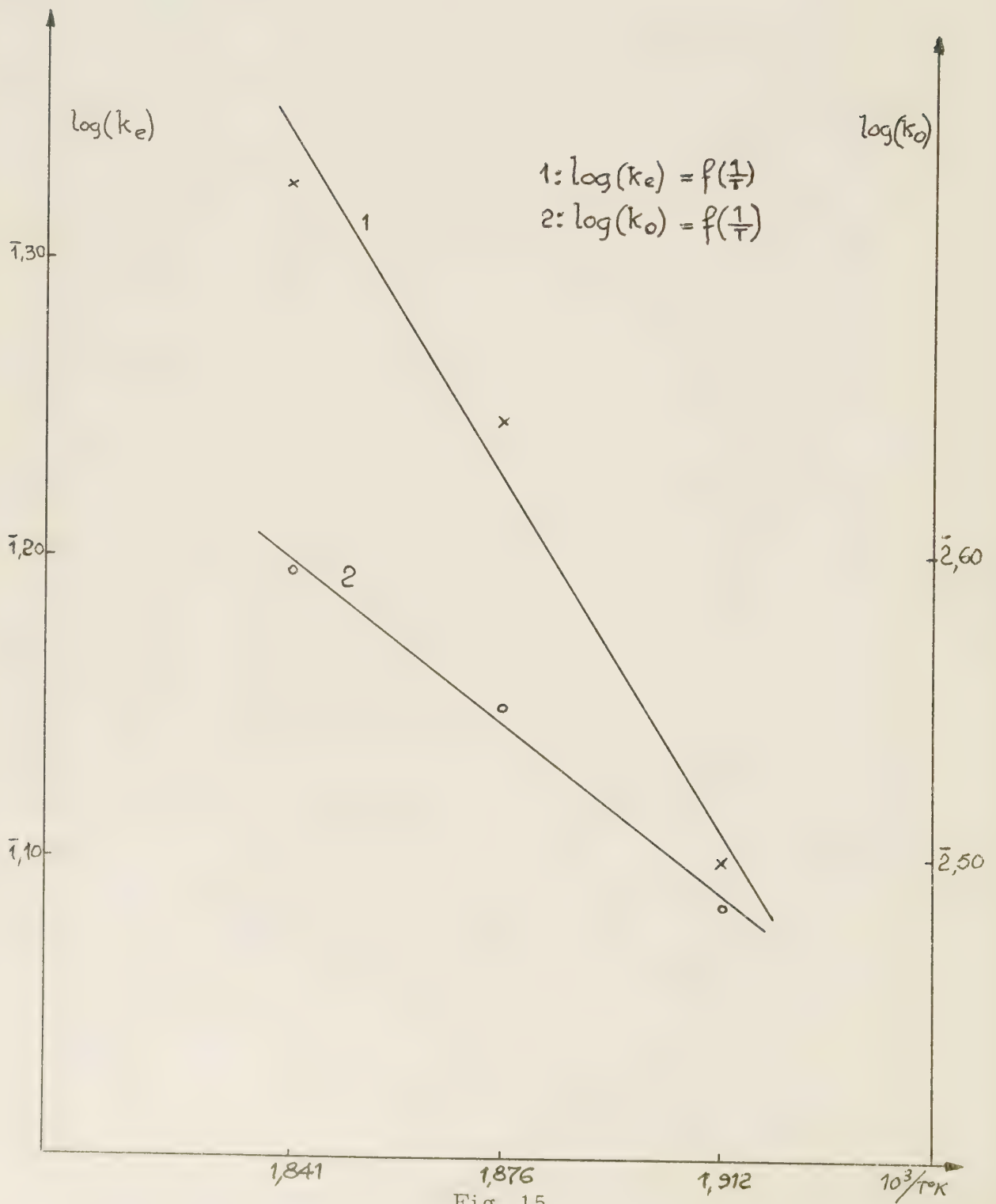


Fig. 15

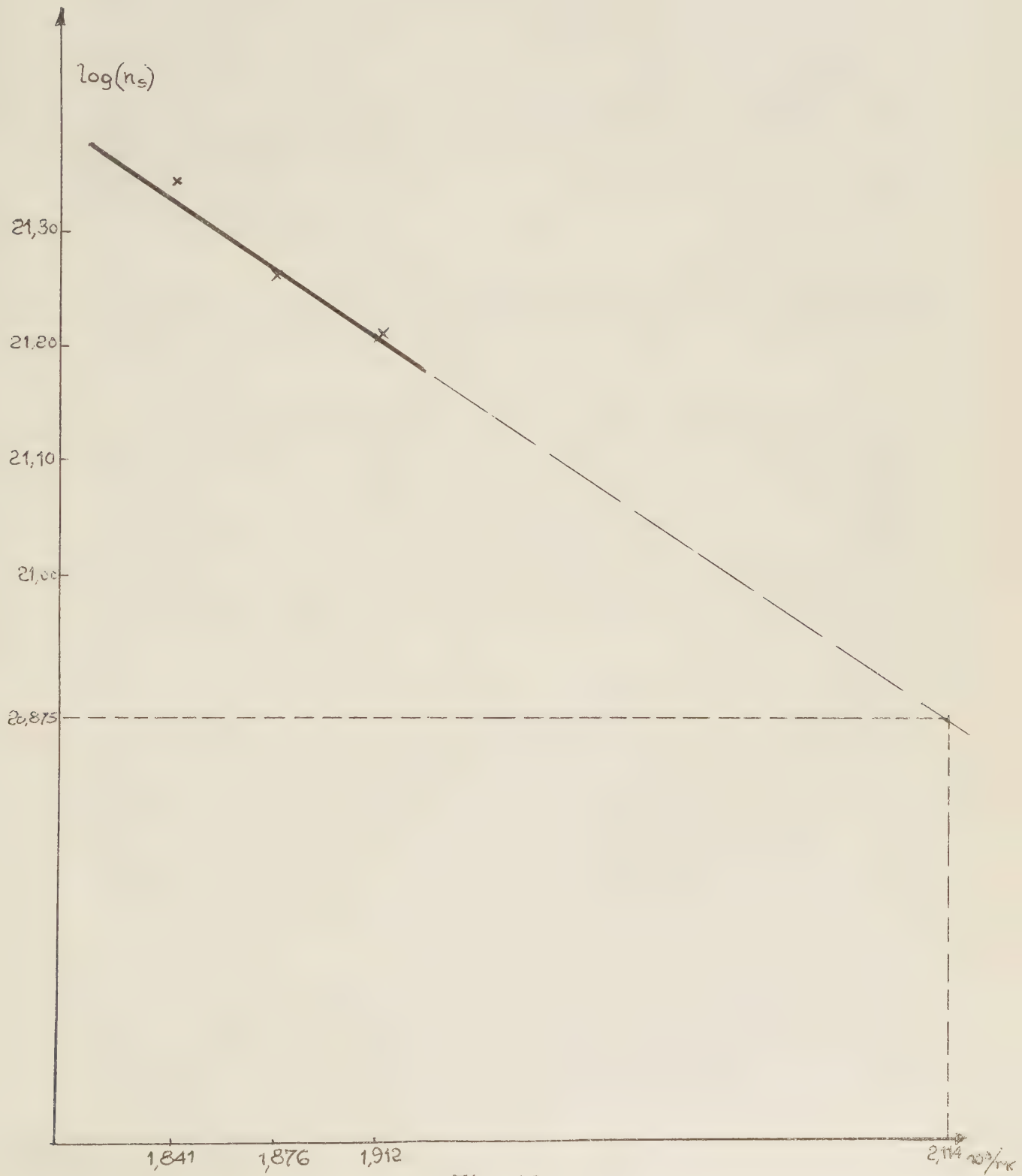
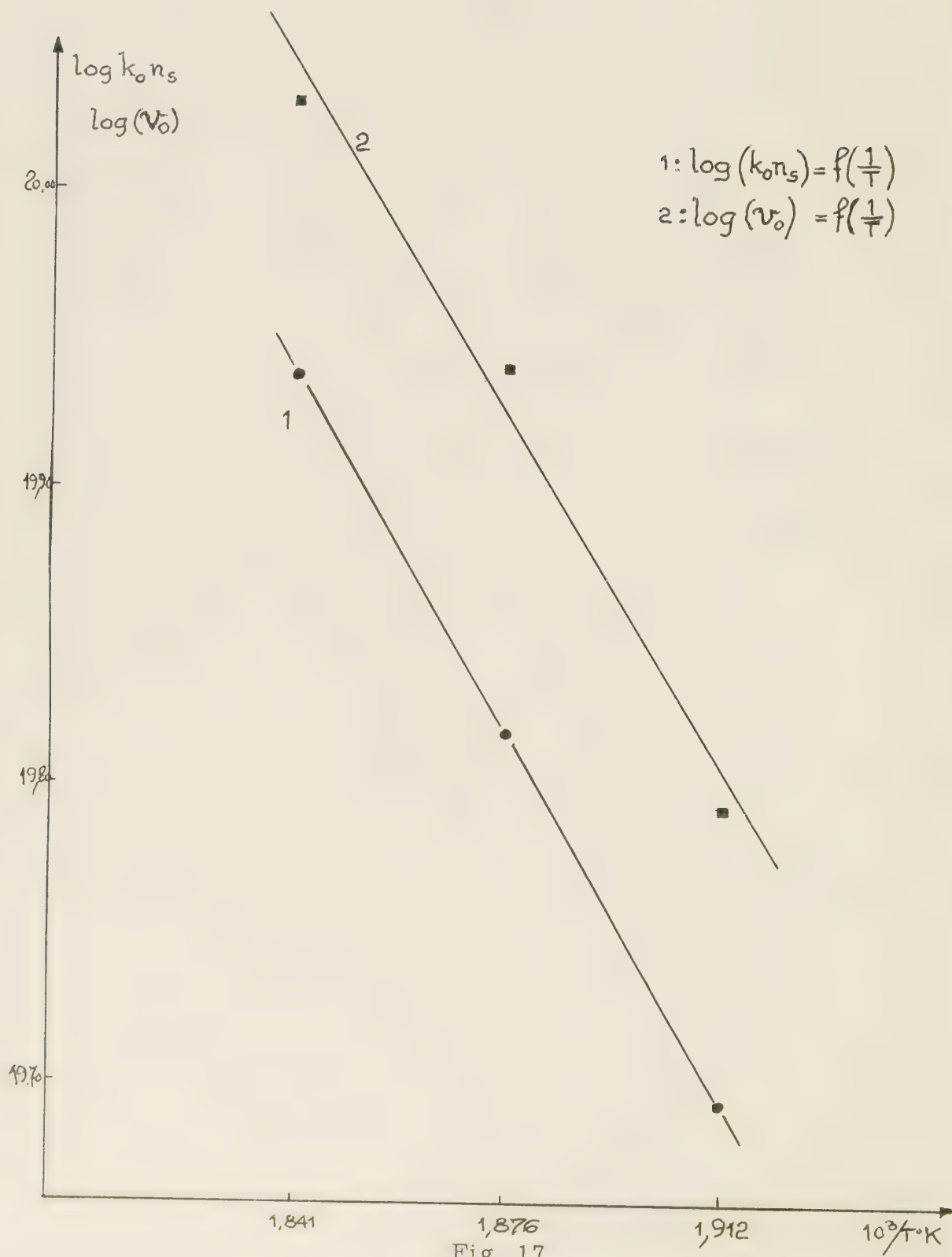


Fig. 16



Les diagrammes des phases adsorbées, obtenus au spectromètre de masse, sont identiques à ceux des phases gazeuses, ce qui montre que la composition isotopique de la phase adsorbée récupérée à la température de la réaction d'échange est la même que celle de la phase gazeuse, pour un même temps de réaction. Ces deux phases sont en équilibre de concentration isotopique. La désorption de l'oxygène ne semble donc pas être l'étape la plus lente du processus lent d'échange isotopique.

6. Activité de NiO.

L'influence de la température de décomposition de $\text{NiO}(\text{OH})_2$ sur l'activité de l'oxyde au cours de la réaction d'échange isotopique a été étudiée. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau n°9.

Il apparaît à la lecture de ce tableau que, pour le domaine de température envisagées (250°C - 270°C), l'activité de NiO traduite par les valeurs de k_e et k_o (constantes de vitesse de la réaction), v_o (vitesse initiale de la réaction) et n_s , est une fonction croissante de la température de décomposition de l'hydroxyde. Le catalyseur obtenu à 270°C est plus actif que celui obtenu à 260°C , lui-même plus actif que celui obtenu à 250°C . Ceci s'explique en partie seulement par l'augmentation de la surface spécifique qui passe de $156 \text{ m}^2/\text{g}$ (NiO obtenu à 250°C) à $160 \text{ m}^2/\text{g}$ (NiO obtenu à 270°C).

Il a été montré que lorsque NiO est préparé sous vide à des températures comprises entre 250°C et 350°C , une fraction des oxygène réticulaires est éliminée au cours de cette préparation et qu'il apparaît du nickel métallique. La quantité de nickel métallique formé croît avec la température de préparation. Les oxydes ainsi préparés, présentent un faible ferromagnétisme ce qui démontre que les atomes de nickel engendrés migrent pour se rassembler en cristallites. Ces phénomènes conduisent certainement à une désorganisation de la structure superficielle de l'oxyde et à l'apparition de défauts réticulaires (lacunes anioniques et cationiques).

Le fait qu'une température plus élevée de préparation de l'oxyde conduise à un solide susceptible d'échanger un nombre plus élevé d'ions oxygène avec l'oxygène gazeux doit probablement être expliqué par cette désorganisation progressive de la surface lorsque la température de préparation est plus élevée.

TABLEAU n° 9

Activité de NiO en fonction de sa température de préparation . Poids NiO : 0,85 g' - Volume du réacteur : 147 cm ³ - P _{O₂} : 80 torrs					
Températ. de la réact. échange (°K)	523			533	
Températ. de... préparat. NiO (°K)	523	533	543	533	543
surface spécifique (m ² /g)	156	158	160	158	160
k _e (heure ⁻¹)	0,076	0,080	0,126	0,085	0,176
k _O (heure ⁻¹)	0,020	0,021	0,030	0,022	0,035
v _O (atomes / heure)	0,33.10 ²⁰	0,37.10 ²⁰	0,62.10 ²⁰	0,39.10 ²⁰	0,89.10 ²⁰
n _s	13,0.10 ²⁰	14,1.10 ²⁰	16,3.10 ²⁰	14,4.10 ²⁰	18,6.10 ²⁰

II. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

La lecture du tableau n° 10 montre que si les trois plans cristallins se développent à la surface de l'oxyde de nickel dans les mêmes proportions, le nombre d'ions O^{--} en surface par gramme d'oxyde, est du même ordre de grandeur que le nombre d'ions oxygène n_s du solide participant à la réaction d'échange isotopique rapide à 250°C (tableau n°6). Il semble donc que tous les ions oxygène superficiels de NiO sont susceptibles de s'échanger rapidement, à cette température.

TABLEAU n° 10

température de décomposit. de NiO $(OH)_2$ et de la réact. d'échge	Nombre d'ions O^{--} en surface par gramme NiO	n_s (échange isotopique)
200°C	$1,51 \cdot 10^{21}$	$0,21 \cdot 10^{21}$ (cf. tab. n°8)
250°C	$1,69 \cdot 10^{21}$	$1,30 \cdot 10^{21}$ (cf. tab. n°6)
270°C	$1,73 \cdot 10^{21}$	$2,21 \cdot 10^{21}$ (cf. tab. n°7)

A 270°C, n_s calculé à partir de l'échange isotopique est légèrement supérieur au nombre d'ions O^{--} superficiels de NiO. Il semble donc que les ions oxygène de la première couche sous-jacente du solide participent également à la réaction d'échange.

Par contre à 200°C, une fraction seulement de la surface de NiO est susceptible d'échanger ses ions oxygène avec l'oxygène gazeux (tableau n° 8).

Si la droite de la figure 16 est extrapolée jusqu'à 200°C, la valeur de n_s ainsi calculée est de $7,5 \cdot 10^{20}$. Ce nombre est plus élevé que celui porté dans le tableau n°8 ($n_s = 2 \cdot 10^{20}$). Ceci vient du fait que la valeur de n_s obtenue à partir de la fig. 16 est relative à un oxyde de nickel préparé par décomposition de l'hydroxyde à 270°C, tandis que la valeur portée dans le tableau n°8 est relative à un oxyde obtenu par décomposition de l'hydroxyde à 200°C seulement, de surface spécifique plus faible, de structure

différente et d'activité moindre, comme il a été vu précédemment.

Il a été montré antérieurement que k_o et n_o , pour une température donnée ne dépendent pas de la pression d'^soxygène au dessus de l'oxyde de nickel dans le domaine de pressions comprises entre 2,4 et 20 cm Hg.

La réaction d'échange se produisant par l'intermédiaire de la phase adsorbée, k_o doit être indépendant de la pression d'oxygène dès que la surface est couverte au maximum par l'oxygène chimisorbé, c'est-à-dire dès que les sites d'adsorption susceptibles de chimisorber ce gaz sont occupés par l'oxygène.

Des mesures de conductivité électrique et des quantités d'oxygène adsorbé sous pression constante (2, 34, 55, 56) montrent que l'oxyde de nickel chimisorbe l'oxygène à température ambiante et que les quantités adsorbées sous des pressions comprises entre un mmHg et plusieurs cm Hg sont sensiblement identiques.

Dans ces conditions la surface est recouverte au maximum d'oxygène chimisorbé ($\Theta = 0,2$) déjà pour de faibles pressions (de l'ordre du mmHg), inférieures à celles utilisées au cours de l'étude de l'échange isotopique. Le recouvrement de la surface varie ensuite peu avec la pression et reste sensiblement égal à 0,2 (sous 450 mmHg, à température ambiante). Il semble augmenter avec la température pour une même pression mais sans dépasser $\Theta = 0,25$ à 250°C (57). Des résultats semblables ont été obtenus avec un oxyde de faible surface spécifique (58).

Les valeurs de n_o , portées dans le tableau n°6, montrent qu'à 250°C presque toute la surface de l'oxyde participe à la réaction d'échange rapide bien que le recouvrement ne dépasse pas 25 % de sites disponibles. Deux explications peuvent être proposées.

-L'adsorption de l'oxygène sur des sites actifs fixes à la surface de l'oxyde est mobile, un site sur quatre environ ($\Theta = 0,25$) pouvant être occupé à chaque instant par l'oxygène adsorbé, mais les quatre sites d'adsorption considérés, étant des centres actifs pour la réaction d'échange isotopique de l'oxygène. Il semble cependant que l'adsorption de l'oxygène, qui ne dépasse pas des taux de recouvrement faibles, soit un phénomène localisé, en particulier sur les défauts réticulaires superficiels (58, 59).

-Il est possible d'envisager également une modification permanente de la surface de l'oxyde due aux phénomènes d'adsorption. L'ad-

sorption de l'oxygène entraînerait une répartition différente des sites actifs de la surface de l'oxyde en fonction du temps. En effet, l'adsorption d'oxygène en un point de la surface (défaut réticulaire par exemple) peut entraîner une modification de l'énergie de liaison des ions oxygène réticulaires voisins de ce site d'adsorption occupé par l'oxygène. Cette perturbation de l'équilibre énergétique du réseau peut conduire à l'extraction d'un ion oxygène superficiel de NiO . Cet ion oxygène ne se trouverait pas nécessairement adjacent au site d'adsorption mais localisé dans un domaine le comprenant. Ce domaine s'étend d'ailleurs vraisemblablement quand augmente la température. A une température donnée, la surface de l'oxyde serait alors en évolution permanente puisque le départ d'un ion oxygène réticulaire superficiel aurait pour conséquence la création d'un nouveau site d'adsorption. Ce site, lorsqu'il est occupé à nouveau par l'oxygène entraînerait à son tour le départ d'un autre ion oxygène du réseau.

Dans ces conditions, une fraction de surface de l'oxyde supérieure à la fraction couverte à chaque instant par l'oxygène chimisorbé, pourrait participer à l'échange isotopique d'oxygène. Une telle explication de l'étendue de l'échange revient donc finalement à supposer que les défauts réticulaires superficiels sont mobiles en cours de réaction, c'est-à-dire que ce processus est analogue à une diffusion de l'oxygène superficiel réticulaire et qu'il en résulte une mobilité des ions oxygène adsorbés.

La quantité n_s augmente avec la température de l'échange isotopique (tableau n°7). En dessous de 250°C et notamment à 200°C , les oxygène superficiels de l'oxyde ne participent pas tous à la réaction d'échange (tableau n°8), vraisemblablement parce qu'un certain nombre d'entre eux sont liés au cristal avec des énergies trop fortes et que la perturbation amenée par la chimisorption de l'oxygène n'est pas suffisante pour les rendre mobiles. Il semble donc que les énergies de liaison des ions oxygène superficiels de l'oxyde sont différentes, la surface n'étant pas énergétiquement uniforme. Une telle hétérogénéité de surface a été trouvée également pour un oxyde de faible surface spécifique (60) et peut s'expliquer par le fait que les ions oxygène superficiels réticulaires de NiO appartiennent à des plans cristallins différents (plans 100, 110, 111).

Les variations de n_s avec la température représentent l'augmentation du nombre de sites susceptibles de subir l'échange.

L'énergie d'activation e (de 8 kcal./mole), déterminée à partir des valeurs de n_s peut donc rendre compte d'un phénomène de migration superficielle des ions O^{--} réticulaires de l'oxyde de nickel selon le processus décrit ci-dessus. On sait, en effet, que les phénomènes de diffusion superficielle des ions oxygène des oxydes métalliques interviennent à des températures $\gg 0,25 T_m$, T_m étant la température absolue de fusion de l'oxyde considéré. Pour NiO, $0,25 T_m$ est peu différent de 560°K. La réaction d'échange a été étudiée à des températures voisines (523°K).

Il est possible d'expliquer les variations de n_s à l'aide du schéma de la figure 18, représentant une fraction du cristal de NiO et les ions oxygène réticulaires seuls.

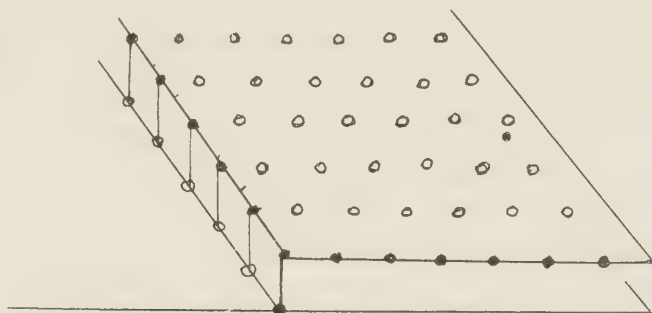


Figure 18

Pour une certaine température, les O^{--} représentés en noir (sur les arêtes du cristal) participent seuls à la réaction d'échange, étant liés au réseau cristallin avec des énergies plus faibles que les autres ions oxygène. Pour une température plus élevée, et sous l'effet de la perturbation apportée par les ions oxygène adsorbés, les O^{--} représentés en blanc peuvent, par un phénomène de diffusion superficielle de défauts, s'échanger avec les O^{--} noirs et participer ainsi à la réaction d'échange isotopique.

L'énergie d'activation e traduirait alors le phénomène de migration superficielle des oxygène réticulaires de l'oxyde ou des lacunes d'oxygène. En effet, toute diffusion implique l'existence de lacunes.

Il convient de remarquer que l'énergie d'activation E (basée sur k) a une valeur très proche de l'énergie d'activation e (basée sur n_s) : $E = 7$ kcal./mole, $e = 8$ kcal./mole. Ces deux énergies d'activation ne doivent cependant pas être confondues, la première étant l'énergie d'activation de la réaction d'échange, c'est-à-dire, celle de l'étape la plus lente du mécanisme

réactionnel, alors que la deuxième est associée à la variation du nombre des sites d'échange avec la température.

L'énergie d'activation globale de la réaction d'échange (basée sur k_e) est trouvée égale à 15 kcal. /mole . Cette valeur est deux fois plus faible que celle trouvée par WINTER (61) et inférieure à celle trouvée par BORESKOV (62) (24 kcal. /mole) Il apparait donc que l'oxyde de nickel utilisé dans ce travail est plus réactif que les oxydes à faible surface spécifique étudiés par ces deux auteurs. Il faut enfin remarquer que dès 250°C un échange important est observé avec NiO à grande surface spécifique. Des échanges comparables n'ont été obtenus par les auteurs précédents, travaillant sur les oxydes de nickel frittés, que pour des températures supérieures à 400°C, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'état cristallin de l'oxyde utilisé dans notre travail est plus désorganisé en raison de sa faible température de préparation et que par suite il possède une fraction plus importante d'anions en surface et une densité de défauts plus élevée.

III. MECANISME DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE.

La réaction initiale rapide concernant exclusivement la surface de l'oxyde, la vitesse de la réaction d'échange en phase gazeuse peut être alors contrôlée par l'adsorption dissociante de l'oxygène, la mobilité superficielle de l'oxygène adsorbé, le transfert électronique entre l'adsorbat et le solide, la réaction d'échange elle-même ou la désorption d'oxygène.

Il a été montré (63) que la vitesse de la réaction d'échange peut être caractérisée par deux constantes k_o et k_{o_s} selon le mécanisme possible de la réaction :

- k_o caractérise la réaction d'échange seule.
- k_{o_s} caractérise l'un des processus suivants :

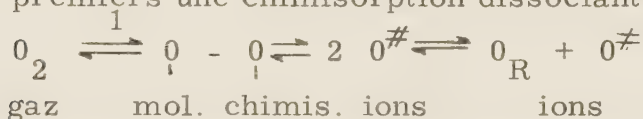
- . adsorption de l'oxygène moléculaire,
- . dissociation de l'oxygène moléculaire en ions,
- . transfert électronique adsorbat-solide,
- . désorption.

k_o permet de mesurer la vitesse de la réaction d'échange et l'activité de NiO pour cette réaction. Aux erreurs d'expérience près, k_o ne semble pas affecté par la pression d'oxygène sur le solide pour une température donnée, les centres actifs pour la réaction d'échange à la surface de l'oxyde sont donc saturés par l'oxygène chimi-

sorbé aux pressions envisagées. Ces observations sont en accord avec celles de GARNER, GRAY et STONE (43, 64) relatives à CuO , montrant également que le nombre de sites d'adsorption ne représente qu'un faible pourcentage de la surface entière.

D'après BEVAN, SHELTON et ANDERSON (65) une surface d'oxyde peut perdre de l'oxygène et les défauts formés sont capables de migrer sur la surface à des températures supérieures à $0,3 T_m$, T_m étant la température de fusion de l'oxyde (pour NiO $T_m = 2263^\circ\text{K}$). Les centres actifs seraient alors dus aux défauts du réseau cristallin. L'oxyde engendré par décomposition de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sous vide à des températures modérées (200°C) doit présenter un certain nombre de défauts superficiels, chacun d'eux pouvant être un site actif dans la réaction d'échange.

GARNER, GRAY et STONE (64) ont suggéré les premiers une chimisorption dissociante de O_2 sur les oxydes:

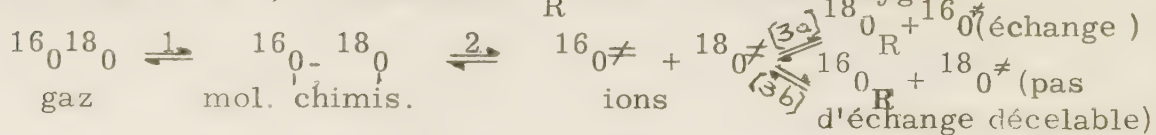


O_R ion du réseau, vraisemblablement sous forme O^{--} .

$\text{O}^\#$ ion adsorbé et mobile à la surface de l'oxyde .

Un mécanisme possible pour la réaction d'échange serait le suivant :

L'ion oxygène $\text{O}^\#$ supposé mobile à la surface de l'oxyde peut se recombiner avec un ion identique ou un autre ion du réseau pour redonner une molécule d'oxygène. Si la molécule adsorbée est une molécule $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, l'un des ions O_R ou $\text{O}^\#$ est de l'oxygène 18.



Si la réaction [3a] intervient il y a échange mesurable puisque $^{16}\text{O}^\#$ peut se recombiner avec un autre ion pour former une molécule $^{16}\text{O}_2$ qui va se désorber entraînant un appauvrissement en isotope 18 de la phase gazeuse.

Si la réaction [3b] intervient il n'y a pas d'échange mesurable puisque l'oxygène se désorbe sous forme $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ n'entraînant pas d'appauvrissement en isotope 18 de la phase gazeuse.

La vitesse de migration superficielle de ces ions

peut imposer sa vitesse au cours de la réaction d'échange.

Afin de déterminer le processus qui impose sa vitesse, il est nécessaire de comparer la vitesse de la réaction d'échange aux vitesses des différents processus (adsorption, transfert électronique , désorption) intervenant à la surface de l'oxyde.

Si l'adsorption de l'oxygène moléculaire est l'étape à vitesse la plus lente, k_{O_2} doit être proportionnel à P_{O_2} selon la relation (29, 30)

$$k_{O_2} = k_5 \cdot (C_{\infty} - C_g) \cdot P_{O_2}$$

où C_{∞} et C_g sont respectivement le nombre total de sites d'adsorption d'oxygène à la surface d'Ig de NiO, et le nombre d'atomes d'oxygène effectivement adsorbés.

Mais, pour une température donnée, k_{O_2} ne dépend pas de la pression parce que la surface est saturée en oxygène chimisorbé dans le domaine de pressions utilisé. Il est donc possible d'éliminer le processus d'adsorption d'oxygène moléculaire en tant que celui déterminant la vitesse de la réaction globale, tout au moins sous les pressions d'oxygène utilisées dans ce travail.

L'étude des conductivités électriques au cours de l'adsorption de l'oxygène à température ambiante (55-56) et aux températures plus élevées, 150°C (66) et 250°C (57), et les mesures de chaleurs d'adsorption (59, 67) montrent que la chimisorption de l'oxygène se fait dès la température ambiante sous forme ionique O^{2-} , une élévation de température favorisant la formation de O^{--} (58).

Les électrons sont fournis par le solide. En effet, lorsqu'un partage électronique intervient entre le solide et le gaz adsorbé des variations de conductivité électrique de l'oxyde sont décelables, ce qui montre que la chimisorption se fait sous forme ionique (8, 64, 68, 69).

Comme de toute manière la variation de la conductivité est extrêmement rapide, il ne semble pas que l'échange électronique soit l'étape lente.

L'étude des conductivités électriques au cours de l'adsorption de l'oxygène sur un oxyde de nickel de faible surface spécifique (58, 70, 71, 72), conduit aux mêmes conclusions (adsorption d'oxygène sous forme ionique.)

L'étude de la dissociation en ions de la molécule oxygène adsorbée n'a pas encore été faite sur l'oxyde utilisé dans ce travail. Cette étude représente essentiellement celle de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène avec ou sans participation du solide :



WINTER (73) et BORESKOV (74) ont mesuré la vitesse de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène sur NiO fritté, de faible surface spécifique et l'ont trouvée égale à la vitesse de la réaction d'échange isotopique. WINTER trouve pour ces deux réactions une énergie d'activation de 35 kcal./mole. De plus cet auteur a montré (75) que NiO adsorbe l'oxygène avec une énergie d'activation E_a qui varie linéairement en fonction du recouvrement de la surface de O kcal./mole à 35 kcal./mole (à saturation sous une pression d'oxygène de 6 cm Hg), et que l'énergie d'activation de la désorption E_d décroît de façon semblable d'une valeur vraisemblablement supérieure à 35 kcal./mole jusqu'à ce que $E_d = E_a$, à saturation. D'après WINTER, les vitesses de la réaction d'échange isotopique et de la réaction d'échange homomoléculaire d'oxygène sont alors contrôlées par la vitesse de désorption de l'oxygène.

D'après les résultats expérimentaux de ce travail l'énergie d'activation basée sur k_o est ;

$$E = 7 \text{ kcal./mole}$$

En admettant que seule l'adsorption de l'oxygène sous forme ionique conduise à l'échange isotopique-hypothèse vraisemblable puisque KLIER (66) a montré que dès 150°C l'oxygène est adsorbé uniquement sous la forme O^- , et que la réaction d'échange n'a été mise en évidence qu'à des températures supérieures- les chaleurs d'adsorption de l'oxygène sous forme ionique mesurées à température ambiante par GRAVELLE (59, 67) ($Q_{O_2} = 60 \text{ kcal./mole}$) et aux températures plus élevées par MARTY (travaux non publiés : $Q_{O_2} = 66 \text{ kcal./mole}$ à 70°C et 78 kcal./mole à 115°C) ont des

valeurs supérieures à celles de E et de E_a (E_a basé sur k_n). Il est tout à fait plausible qu'à 250°C ce dernier résultat soit encore valable (Q_{O_2} supérieur à E_a).

Il est alors possible d'éliminer la désorption de l'oxygène comme l'étape la plus lente puisque Q_{O_2} n'intervient pas dans l'énergie apparente d'activation.

De plus, il a été montré que toute la surface de l'oxyde participe à l'échange bien que 20 % seulement soient couverts par l'oxygène adsorbé. Il semble donc que la migration superficielle des espèces adsorbées et des défauts, migration produite par la chimisorption elle-même, puisse être l'étape lente et que l'énergie d'activation E basée sur k_s représente l'énergie d'activation de la migration superficielle de l'oxygène adsorbé. Quant à l'énergie e de 8 kcal/mole, basée sur n_s , elle représente l'énergie d'activation de la migration superficielle des oxygène réticulaires de l'oxyde ou des lacunes d'oxygène. La valeur de l'énergie d'activation E est évidemment voisine de celle de l'énergie d'activation e car les deux migrations (celle de l'oxygène adsorbé et celle des défauts) sont associées et résulteraient, toutes les deux, de la perturbation apportée par la chimisorption de l'oxygène sous forme d'ions, à l'équilibre des liaisons entre les ions superficiels du réseau. Des études complémentaires de l'échange homomoléculaire d'oxygène sur NiO à grande surface spécifique permettraient de confirmer ces hypothèses.

IV - CONCLUSIONS.

La réaction d'échange isotopique de l'oxygène sur NiO se sépare en deux processus intervenant avec des vitesses différentes. La réaction rapide a pu être séparée de la réaction lente. Seule la réaction rapide a été étudiée car elle concerne la réaction d'échange entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène superficiels de NiO.

Toute la surface participe à cet échange vers 250°C, tandis que pour des températures plus élevées les ions O^{--} des couches sous-jacentes sont susceptibles de prendre part à la réaction d'échange.

La réaction lente qui continue à vitesse à peu près constante devrait permettre la mesure de la vitesse de diffusion de l'oxygène à travers le solide, mais aux températures envisagées dans ce travail, cette vitesse est trop lente pour faire l'objet de mesures précises (52, 53, 76).

L'échange isotopique d'oxygène sur l'oxyde de nickel à grande surface spécifique montre la labilité des ions oxygène réticulaires superficiels à des températures modérées (à partir de 200°C). Cette labilité n'a pas été mise en évidence à la température ambiante. L'hétérogénéité de la surface a été confirmée puisque la fraction de la surface participant à la réaction d'échange est une fonction croissante de la température pour laquelle cette réaction est étudiée. La mobilité superficielle des espèces adsorbées et des ions O^{--} réticulaires a été également démontrée puisqu'à 250°C toute la surface de l'oxyde participe à

la réaction d'échange, alors que l'adsorption de l'oxygène n'intéresse que 20 % environ de sites disponibles .

La réaction d'échange entre l'oxygène gazeux et l'oxygène de NiO confirme également l'adsorption de l'oxygène sous forme ionique O^- ou O^{--} , aux températures où l'échange intervient. Il est, en effet, logique d'admettre que l'échange entre les atomes d'oxygène du gaz et du solide est possible parce que les espèces adsorbées ont une structure électronique semblable à celle des ions oxygène de l'oxyde de nickel participant à la réaction d'échange. Ces ions étant sous la forme O^{--} , l'oxygène adsorbé doit être sous une forme ionique semblable et dans un état énergétique voisin. La liaison adsorbat-solide est une liaison ionique.

Des considérations sur les énergies d'activation ont permis de discuter la possibilité d'un mécanisme d'échange.. L'énergie d'activation relative à l'augmentation du nombre des sites actifs pour la réaction d'échange en fonction de la température , et l'énergie d'activation de la réaction d'échange elle-même sont pratiquement identiques (de l'ordre de 8 kcal./mole).

Une augmentation de la température accroît la labilité des ions réticulaires superficiels et par suite leur possibilité d'échange. De même, la chimisorption de l'oxygène à une température donnée, pourrait provoquer une perturbation dans les énergies de liaison des ions réticulaires voisins de l'espèce chimisorbée. L'identité des deux énergies d'activation proviendrait du fait qu'elles traduisent toutes deux la labilité des ions oxygène superficiels. L'étape la plus lente du processus d'échange devrait être associée à la mobilité des ions oxygène superficiels.

CHAPITRE V

ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE DE $^{18}_0\text{O}$ DU GAZ CARBONIQUE AVEC LES IONS OXYGENE DE NiO.

I. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'ECHANGE.

Au cours de cette étude, nous avons cherché à :

- étudier la réaction d'échange isotopique de $^{18}_0\text{O}$ du gaz carbonique avec les ions oxygène de NiO à température ambiante et à température plus élevées (jusqu'à 200°C).
- déterminer l'étendue de l'échange et ses lois à différentes températures.

I. Cinétique de la réaction d'échange à température ambiante.

Des échantillons d'oxyde d'un poids proche du gramme préparés par décomposition sous vide (10^{-6} mm Hg) de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à 200°C , sont mis en contact pendant 24 heures à température ambiante avec le gaz carbonique enrichi en isotope 18 de l'oxygène (pression de 8 cm Hg). Après 24 heures le gaz analysé au spectromètre de masse s'est appauvri en molécules $^{12}\text{C}^{16}_0^{18}_0$.

Un échange se fait par conséquent entre les atomes d'oxygène du gaz carbonique et ceux de NiO dès la température ambiante .

La variation de la teneur isotopique du gaz en oxygène 18 a été suivie en fonction du temps. Les courbes expérimentales sont obtenues pour différentes pressions de CO_2 en portant la concentration en $^{12}\text{C}^{16}_0^{18}_0$ de la phase gazeuse en fonction du temps ($[^{12}\text{C}^{16}_0^{18}_0] = f(t)$) (fig.19 et 20) . Il n'a pas été possible d'obtenir un palier horizontal , et après dix jours la teneur du gaz en $^{12}\text{C}^{16}_0^{18}_0$ présente encore une légère diminution.

Les courbes de la figure 19 montrent que la réaction d'échange comprend deux parties, l'une rapide AB, l'autre lente BC. La détermination de $[^{12}\text{C}^{16}_0^{18}_0]_\infty$ pour la première partie de la réaction (AB) est faite en extrapolant les parties linéaires de la figure 19, comme il a déjà été vu au

cours de l'étude des réactions d'échange avec l'oxyde de carbone et l'oxygène. La valeur prise pour

$$\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]_{\infty}$$

est alors la moyenne arithmétique des concentrations aux points D et B. Cette valeur correspond sensiblement à la concentration en molécules ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse lorsque l'équilibre pour le processus AB est atteint.

La figure 20 reproduit les résultats de la fig. 19, mais, l'abscisse étant limitée aux 20 premières heures de la réaction, de manière à représenter la partie initiale, la plus rapide, de l'échange. Les premiers points expérimentaux correspondent à une demi-heure de réaction. Les courbes de la figure 20 montrent une diminution brutale de la teneur en ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse au cours des premières minutes de réaction. Un phénomène semblable a été également constaté sur MnO_2 (77) et ZnO (78).

En portant sur un graphique $\log_{10} \left(\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]_t - \left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]_{\infty} \right) = f(t)$ (fig. 21), pour une pression et une température données, un segment de droite est obtenu pour un temps de réaction supérieur à quatre heures (réaction du premier ordre).

Les points expérimentaux obtenus pour des temps de réaction compris entre 0,5 heure et 3 heures ne se situent pas sur ce segment de droite. Dans ces conditions chaque transformée logarithmique de la fig. 21 se composerait de deux parties.

La constante expérimentale de vitesse k_e ne peut être déterminée qu'après quatre heures de réaction environ. Il semble que la réaction d'échange se produise avec une vitesse importante pour des temps de réaction compris entre une demi-heure et quatre heures, et qu'elle diminue notablement pour des temps de réaction supérieurs. Nous avons cherché à déterminer la constante expérimentale de vitesse pour la première partie de la réaction d'échange. La concentration de la phase gazeuse à la fin de la première partie de la réaction $\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]_G$ est définie comme étant la concentration au point G qui correspond à l'intersection des transformées linéaires de la fig. 21 avec les segments de droite qu'il est possible de tracer en utilisant le plus grand nombre possible de points expérimentaux obtenus pour la première partie de la réaction d'échange. Au point G correspond un temps de réaction t_G , et la valeur de $\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]_G$ portée dans le tableau n°11, correspond à la concentration en ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ du gaz au temps t_G .

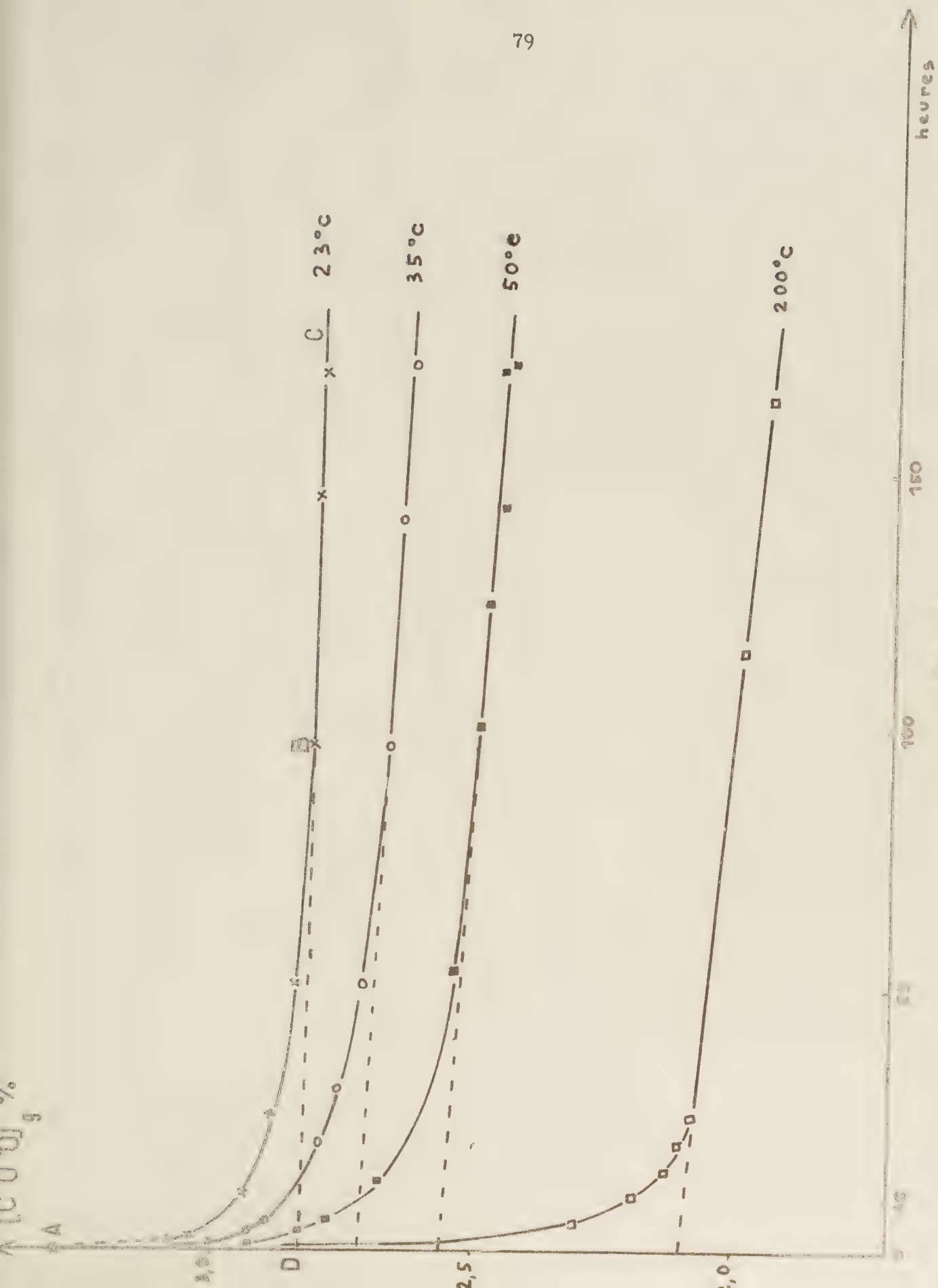
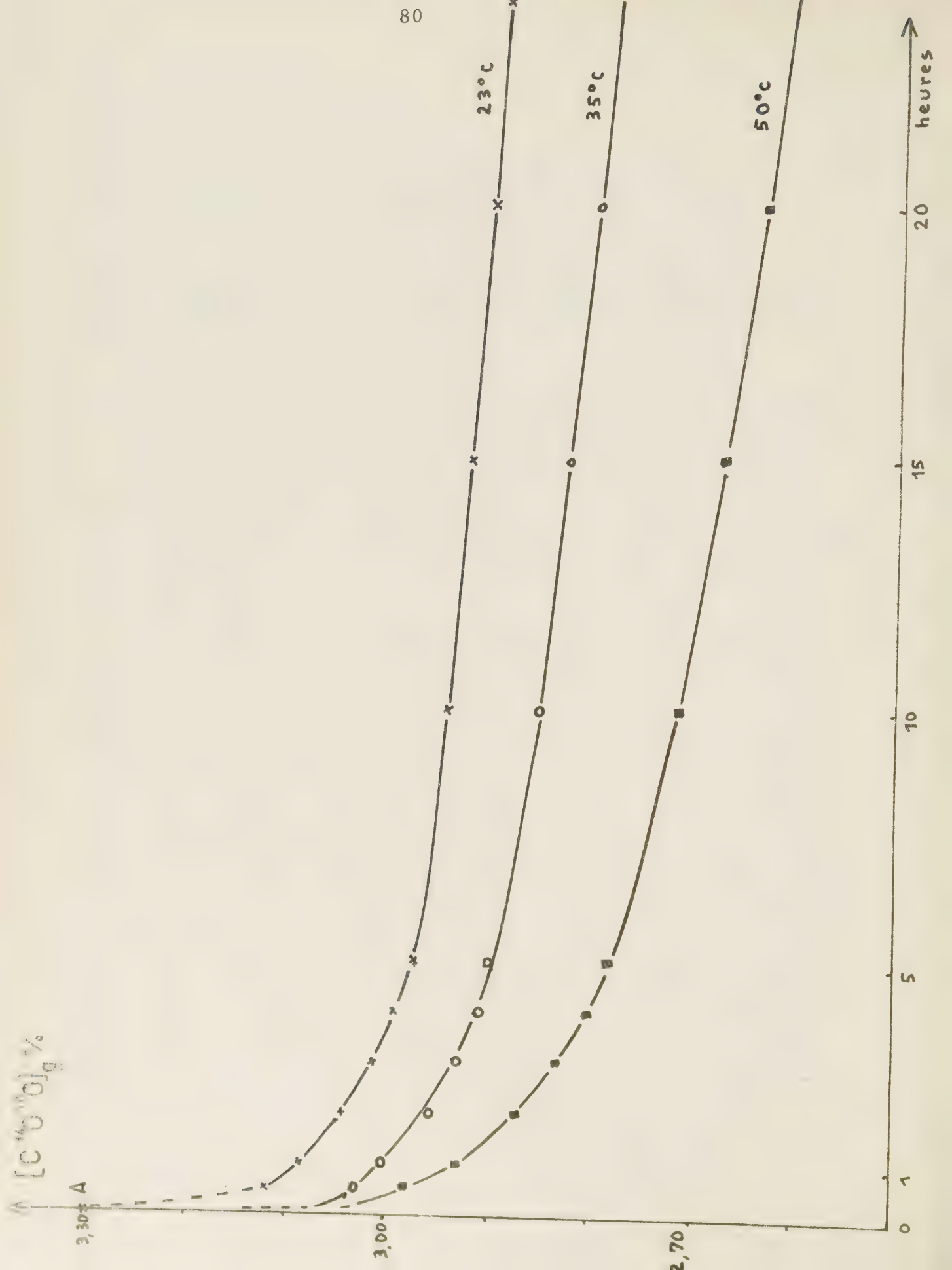


Fig. 19



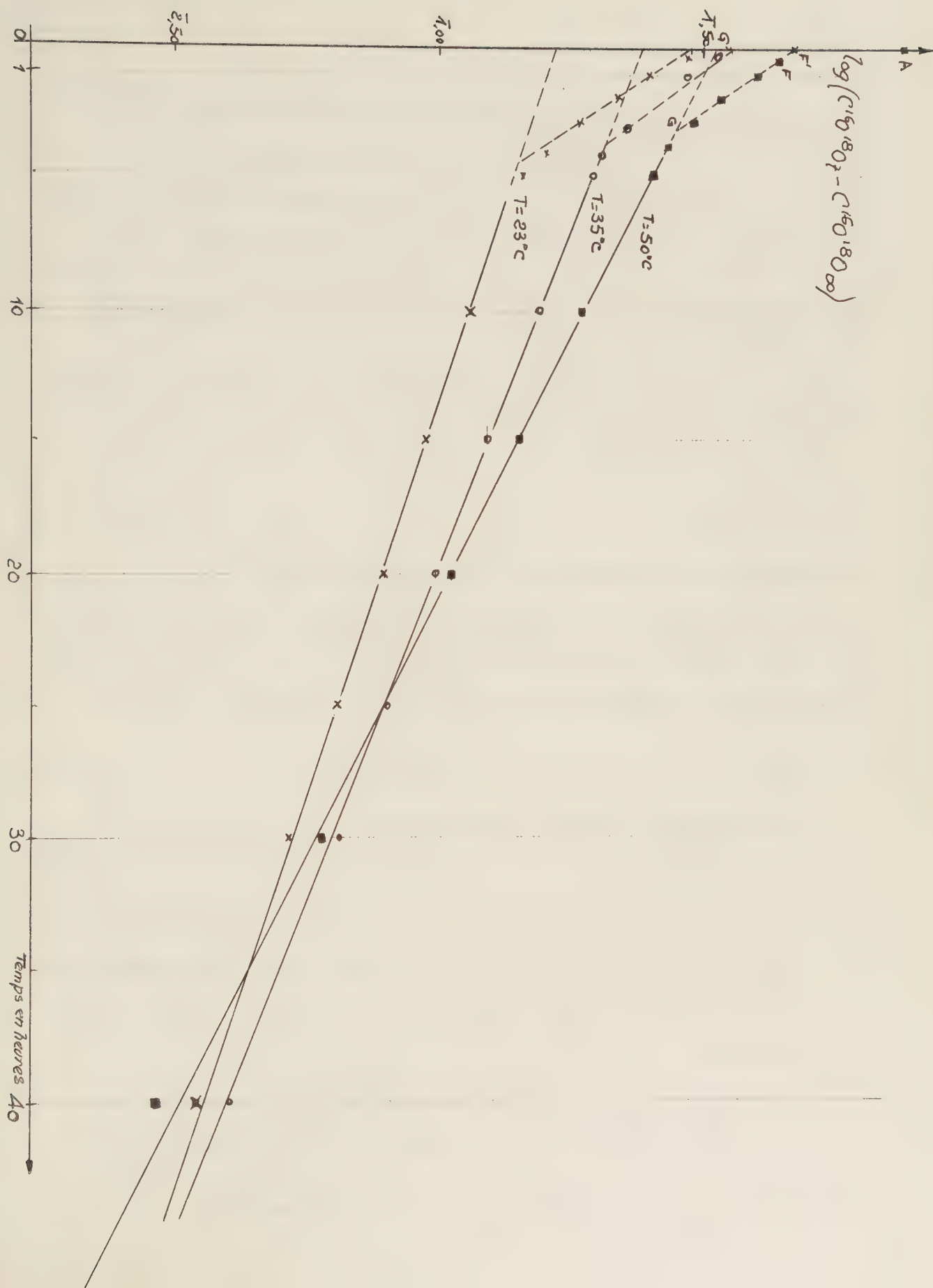


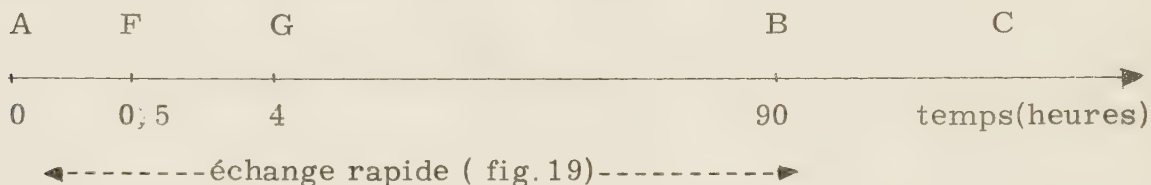
Fig. 21

La valeur de t_G diffère selon que la réaction d'échange est effectuée à 23°C (4 heures) ou à 50°C (3 heures).

La figure 22 donne les variations de :

$\log_{10} ([^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_t - [^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_\infty)$ en fonction du temps, pour la portion FG de la courbe de la fig. 21, la concentration en $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ du point G (fig. 21) étant prise égale à $[^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_\infty$ pour cette partie de la réaction. Il semble, avec la précision de nos mesures, qu'un segment de droite soit encore obtenu (loi cinétique du premier ordre).

D'après les courbes des fig. 19, 20 et 21 il semble possible de distinguer quatre étapes au cours de la réaction d'échange, selon le schéma :



- une première étape AF correspondant aux trente premières minutes de réaction (le premier échantillon étant prélevé au bout de ces trente minutes). La valeur de $[^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_F$ du tableau n°11 correspond à la concentration en $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ du gaz après une demi-heure de réaction.
- une deuxième étape FG correspondant à trois heures et demie de réaction. Le point G a été défini précédemment.
- une troisième étape GB correspondant à 90 heures de réaction.
- une quatrième étape BC correspondant au processus d'échange lent de la figure 19.

Chaque étape est caractérisée par des paramètres k_e (constante expérimentale de vitesse), n_s (nombre d'ions O^{--} du solide participant à l'échange), etc... Des indices sont attribués à ces différents paramètres en fonction de l'étape envisagée, les indices 0, 1, 2, 3 se rapportant respectivement aux étapes AF, FG, GB et BC.

Les valeurs des constantes expérimentales de vitesse $(k_e)_i$, obtenues à partir des fig. 22 $((k_e)_1$, étape FG), 21 $((k_e)_2$, étape GB) et 19 $((k_e)_3$, étape BC) sont portées dans le tableau n°12.

n_g nombre total d'atomes d'oxygène contenus en phases

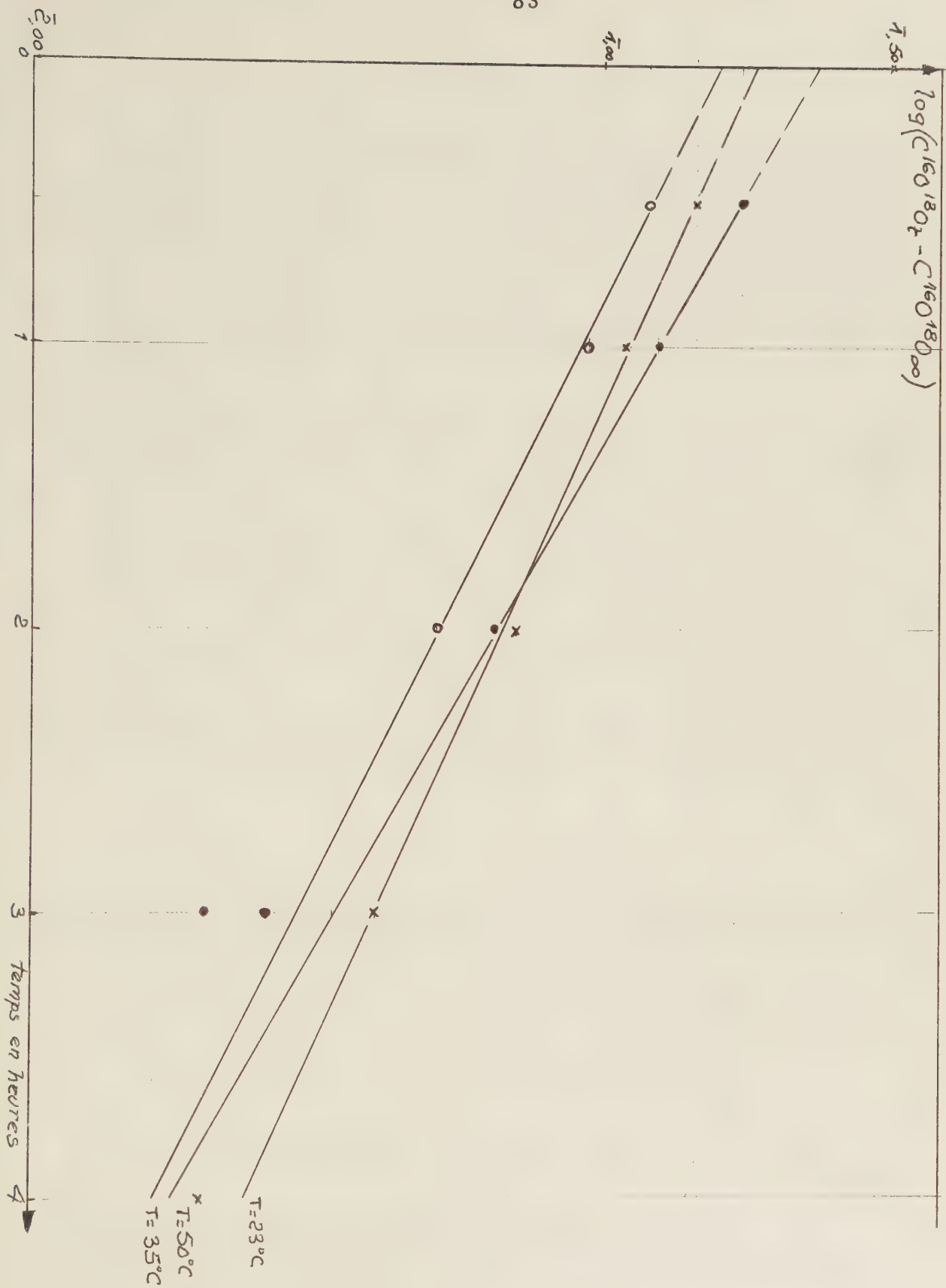


Fig. 22

gazeuse et adsorbées à la surface de NiO, est calculé à partir des volumes gazeux récupérés en fin de réaction (lignes 4 et 5 du tableau n°14). n_g ne peut pas être calculé à partir des pressions de gaz carbonique sur l'oxyde de nickel parce que le réacteur est mis en communication avec la réserve de gaz carbonique au début de la réaction pendant deux minutes (comme il a été dit au chapitre II). Il faut alors tenir compte de la quantité de gaz adsorbé au cours de ces minutes. Les pressions du tableau n°11 sont celles de CO_2 sur NiO à l'instant où le réacteur est isolé du reste de l'appareil.

Les valeurs de n_s du tableau n°11 correspondent à l'étape globale AB. Dans ce tableau figurent également les valeurs de θ , fraction de la surface de l'oxyde ayant échangé ses ions oxygène au cours de l'étape globale AB.

Le nombre d'ions oxygène $(n_s)_i$ participant à l'échange au cours des différentes parties de la réaction a été calculé en prenant comme valeur de ∞ les concentrations en

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ des points F $((n_s)_0)$, G $((n_s)_0 + (n_s)_1)$ et

$\frac{B+D}{2}$ $((n_s)_0 + (n_s)_1 + (n_s)_2)$ respectivement (voir l'expression de n_s établie dans le premier chapitre).

Le nombre d'ions oxygène du solide participant à la réaction d'échange au cours des trois premières étapes (AF+FG+GB) est n_s tel que :

$$n_s = (n_s)_0 + (n_s)_1 + (n_s)_2$$

n_s représente alors le nombre d'ions oxygène du solide participant à la réaction d'échange au cours du processus rapide AB de la fig. 19

Dans le tableau n°12 figurent les fractions de la surface de l'oxyde $(\theta)_i$ correspondant aux valeurs de $(n_s)_i$. Ces fractions sont calculées par la relation :

$$(\theta)_i = \frac{(n_s)_i}{\text{nombre d'ions } \text{O}^{--} \text{ superficiels de NiO.}}$$

2. Influence de la température sur la réaction d'échange-Energies d'activation.

Afin de déterminer les énergies d'activation de la réaction d'échange, l'influence de la température sur les constantes de vitesse de la réaction a été étudiée dans l'intervalle de tempé-

TABLEAU n°11

série expériment.	1	2	3	4
poids de NiO (g)	0,867	0,867	0,867	0,867
vol. réact. (Cm ³)	190	190	190	190
Températ. prépar. NiO (T°K)	473	473	473	473
Températ. de la réact. d'échge (T°K)	296	308	323	473
Pression de CO sur NiO (Torr) ²	78	78	78	74
$\left[{}^{12}_C {}^{16}_O {}^{18}_O \right]_{(t=0) \text{ gaz } \%}^A$	3,30	3,30	3,30	3,30
$\left[{}^{12}_C {}^{16}_O {}^{18}_O \right]_{\text{gaz } \%}^F$	3,13	3,075	3,01	--
$\left[{}^{12}_C {}^{16}_O {}^{18}_O \right]_{\text{gaz } \%}^G$	2,975	2,91	2,805	--
$\left[{}^{12}_C {}^{16}_O {}^{18}_O \right]_{\text{gaz } \%}^\infty$	2,83	2,70	2,53	2,08
$\alpha_o \%$	1,65	1,65	1,65	1,65
$\alpha_F \%$	1,565	1,54	1,505	--
$\alpha_G \%$	1,49	1,455	1,40	--
$\alpha_\infty \%$	1,415	1,35	1,265	1,04
n_g	$1,64 \cdot 10^{21}$	$1,58 \cdot 10^{21}$	$1,51 \cdot 10^{21}$	$0,976 \cdot 10^{21}$
n_s	$3,68 \cdot 10^{20}$	$4,77 \cdot 10^{20}$	$6,31 \cdot 10^{20}$	$8,22 \cdot 10^{20}$
θ	0,24	0,315	0,415	0,545

ratures 23 - 50°C . Les courbes de la fig. 19 représentent pour chacune des températures considérées les variations de

$[^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_g$ en fonction du temps.

Les énergies d'activation de la réaction ont été déterminées en portant dans un diagramme d'ARRHENIUS les valeurs de $(k_e)_i$ indiquées dans le tableau n° 12.

La figure 23 représente les variations de $\log (k_e)_i = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Les valeurs des énergies d'activation correspondantes sont données dans le tableau n°12, qui indique également les valeurs de $(n_s)_i$. En effet, $(n_s)_i$ pour les différentes parties de la réaction augmente avec la température . Il a été possible de déterminer des énergies $(e')_i$ d'activation de ce processus (tableau n°12) en portant dans un diagramme d'ARRHENIUS les valeurs de $\log (n_s)_i$ (fig. 24).

Il a été vu précédemment que :

$$n_s = (n_s)_0 + (n_s)_1 + (n_s)_2$$

n_s augmente avec la température (tableau n°11) et il a été possible de déterminer une énergie d'activation e' correspondant à ce phénomène en portant dans un diagramme d'ARRHENIUS les valeurs de $\log (n_s)$ en fonction de $1/T$ (fig. 25).

3. Cinétique de la réaction d'échange à 200°C.

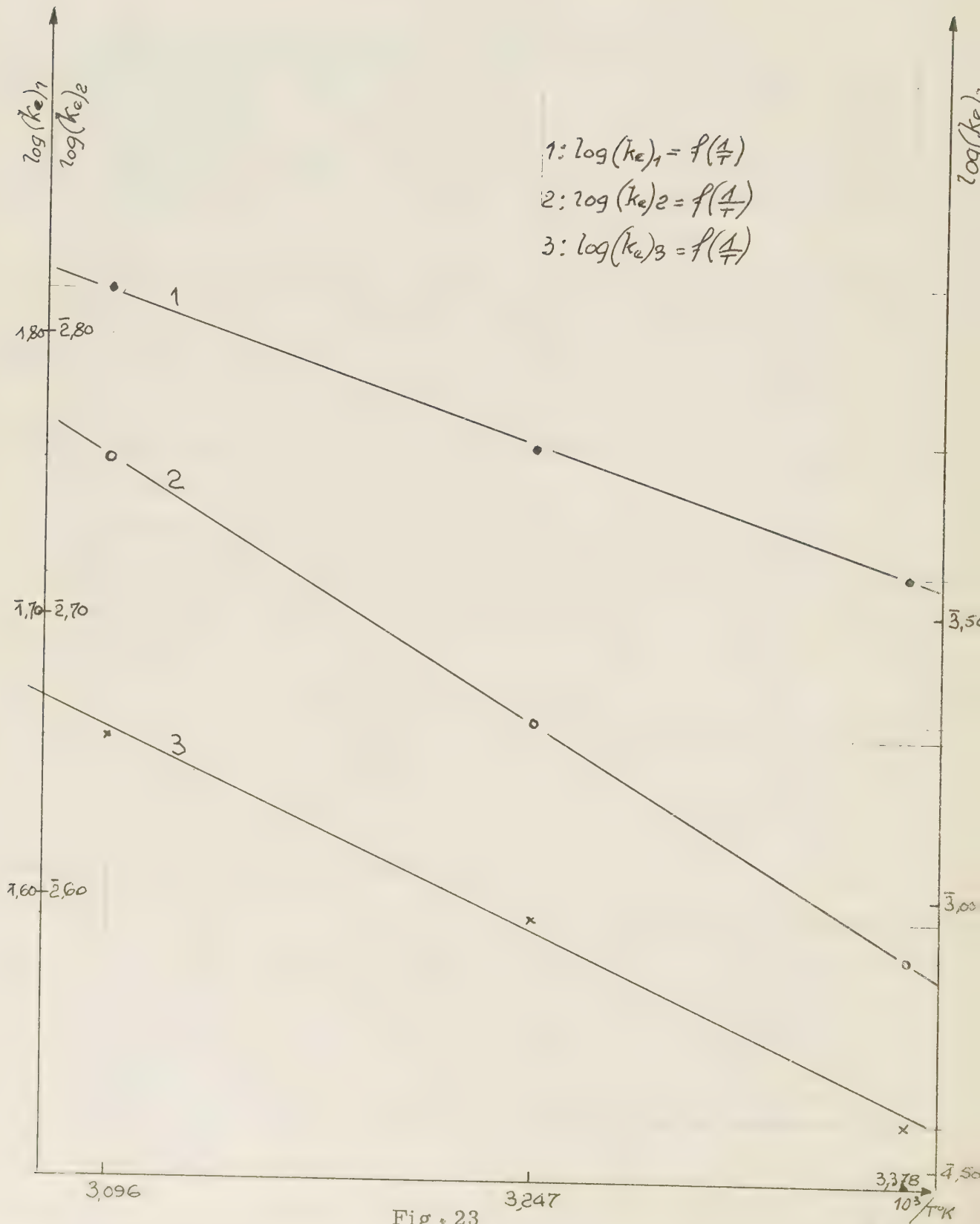
La réaction d'échange de l'oxygène du gaz carbonique avec les ions oxygène de NiO a été suivie à 200°C (série expérimentale n°4) afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de l'échange isotopique de l'oxygène gazeux à la même température (voir chapitre IV) .

La courbe 4 de la figure 19 représente les variations de $[^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]_g$ en fonction du temps à 200°C.

Les valeurs des constantes de vitesse données dans le tableau n°12 (série expérimentale 4) et les valeurs de n_s , Θ du tableau n°11 pour la quatrième série expérimentale ont été calculées comme précédemment. Les caractéristiques cinétiques de l'échange à 200°C sont les mêmes qu'à température ambiante (diminution brutale de la teneur en $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ de la phase gazeuse au cours des premières minutes de la réaction, la transformée logarithmique de la courbe cinétique est linéaire après deux heures de réaction.)

TABLEAU n°12

SERIE EXPERIMENTALE	1	2	3		4
TEMPERATURE DE LA REACTION D'ECHANGE (°K)	296	308	323		473
$(k_e)_1$ (heure ⁻¹)	0,517	0,575	0,655	$e_1 = 1,7 \text{ k.cal./m}$	—
$(k_e)_2$ (heure ⁻¹)	0,038	0,046	0,057	$e_2 = 3 \text{ k.cal./m}$	0,138
$(k_e)_3$ (heure ⁻¹)	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$19 \cdot 10^{-4}$	$e_3 = 10 \text{ k.cal./m}$	$23 \cdot 10^{-4}$
$(n_s)_0$	$0,70 \cdot 10^{20}$	$0,90 \cdot 10^{20}$	$1,14 \cdot 10^{20}$	$e'_0 = 3 \text{ k.cal./m}$	—
$(n_s)_0 + (n_s)_1$	$2,35 \cdot 10^{20}$	$2,84 \cdot 10^{20}$	$3,59 \cdot 10^{20}$		—
$(n_s)_1$	$1,65 \cdot 10^{20}$	$1,93 \cdot 10^{20}$	$2,45 \cdot 10^{20}$	$e'_1 = 2,8 \text{ k.cal./m}$	—
$(n_s)_2$	$1,28 \cdot 10^{20}$	$1,93 \cdot 10^{20}$	$2,72 \cdot 10^{20}$	$e'_2 = 5,3 \text{ k.cal./m}$	—
n_s	$3,68 \cdot 10^{20}$	$4,77 \cdot 10^{20}$	$6,31 \cdot 10^{20}$	$e' = 4 \text{ k.cal./m}$	$8,22 \cdot 10^{20}$
θ_0	0,045	0,06	0,075		—
θ_1	0,10s	0,13	0,16s		—
θ_2	0,09	0,12s	0,17s		—
θ	0,24	0,31s	0,41s		0,54s



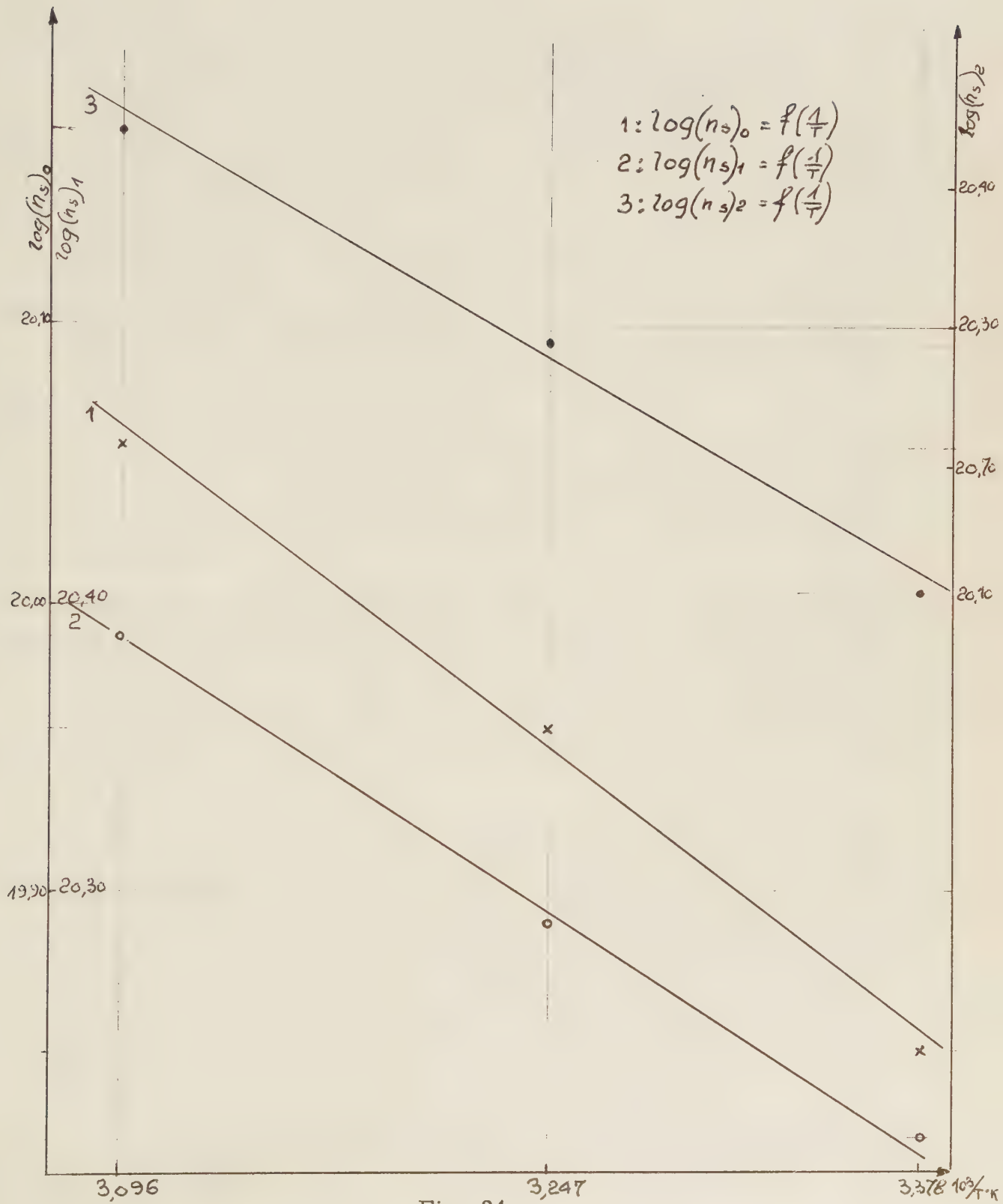


Fig 24

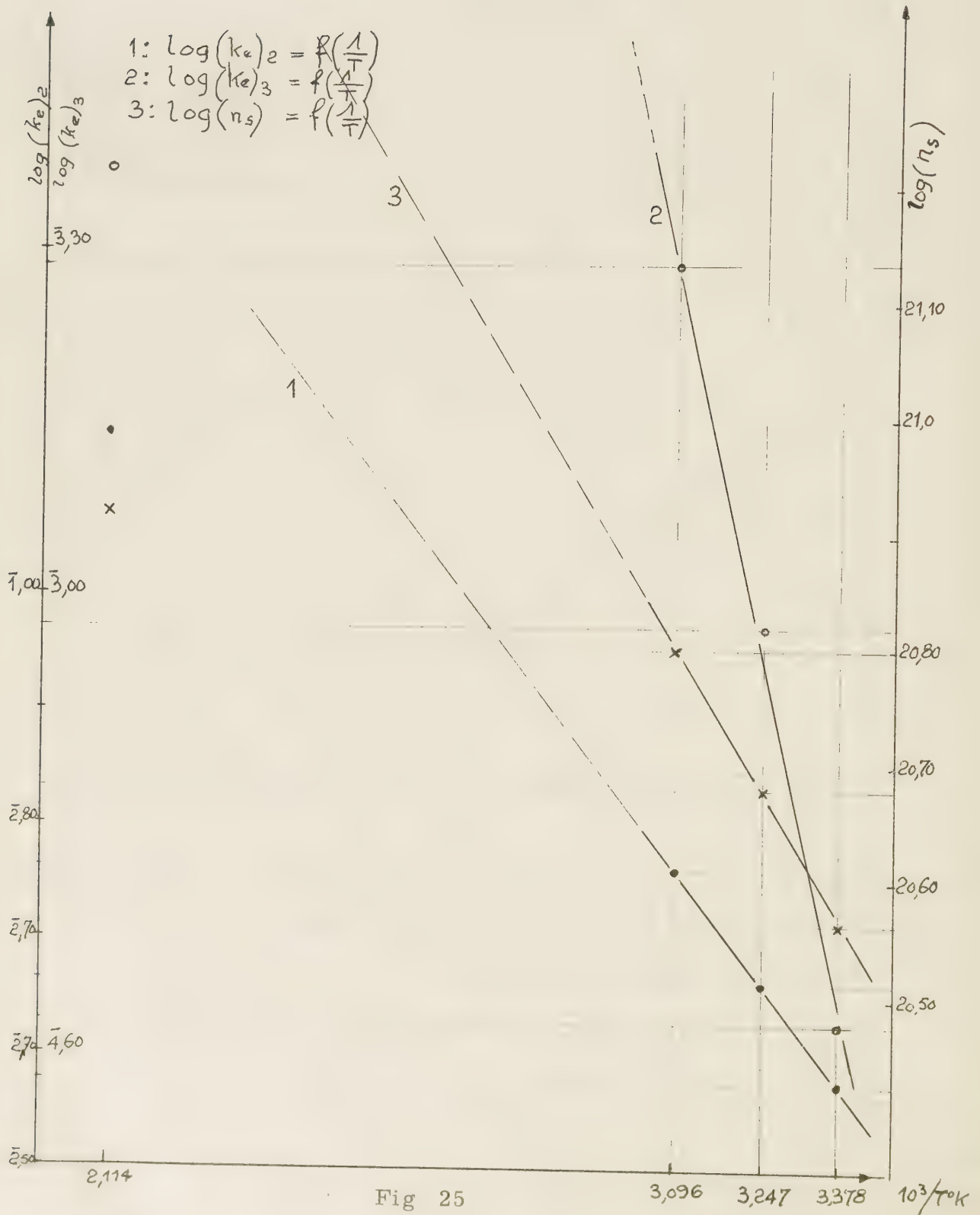


Fig 25

Il nous a semblé intéressant d'ajouter sur les diagrammes d'ARRHENIUS de la fig. 25 les valeurs de $\log(k_e)$ et de $\log(n_s)$ obtenues à 200°C. Les points expérimentaux pour la température de 200°C ne sont pas alignés avec les droites relatives aux températures inférieures (23, 35, 50°C), la différence traduisant un échange global moins rapide à la plus haute température. Ces résultats peuvent provenir peut-être du fait que le mécanisme d'échange est différent selon que la réaction est conduite à température ambiante ou à 200°C. Il faut remarquer, en effet, que l'extrapolation de la courbe $\log n_s = f(\frac{1}{T})$ (fig. 25) jusqu'à 200°C fournit une valeur du nombre de sites théoriquement échangeables ($n_s = 4 \cdot 10^{21}$) qui est très supérieure au nombre de sites superficiels ($1,5 \cdot 10^{21}$). Ces résultats peuvent également s'expliquer par une moindre chimisorption du gaz carbonique à la température la plus élevée (79).

4. Récupération et analyse des phases adsorbées.

Les phases gazeuses et adsorbées à la surface de NiO ont été récupérées à la fin de la réaction d'échange (après 150 heures) à l'aide de la trompe à chute, comme il a été vu précédemment.

Les phases adsorbées sont de deux sortes: celle récupérée par pompage à la température ambiante jusqu'à la pression limite de 10^{-5} mmHg au dessus de NiO après élimination de la phase gazeuse par détente dans l'appareil pendant quelques secondes (phase adsorbée réversiblement) - et celle récupérée par pompage, NiO étant porté à la température de 200°C (phase adsorbée irréversiblement). Les résultats obtenus figurent dans le tableau n°13 (lignes 2, 3 et 4).

Après récupération, les phases adsorbées réversiblement et irréversiblement, et la phase gazeuse récupérée en fin de réaction sont analysées au spectromètre de masse. Les diagrammes ainsi obtenus montrent qu'après une durée importante de réaction (150 heures) la phase gazeuse récupérée au dessus de NiO est plus riche en isotope $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ que la phase adsorbée évacuée à température ambiante, elle-même plus riche en cet isotope que la phase adsorbée irréversiblement, évacuée à 200°C.

II. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

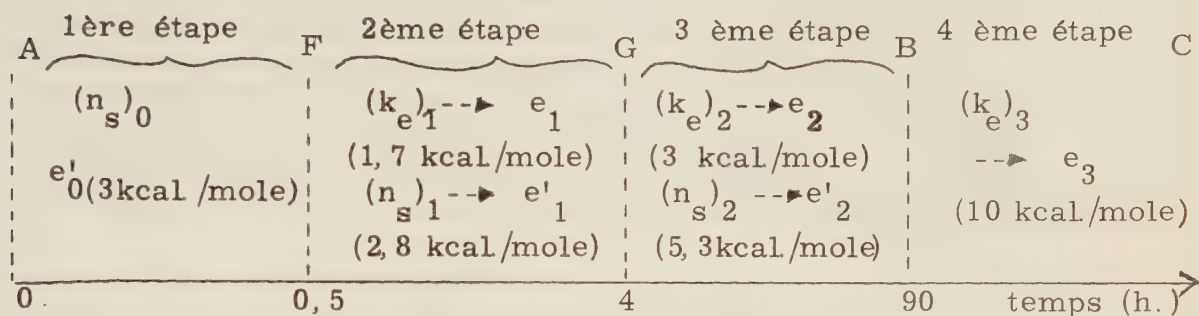
La lecture du tableau n°11 (Θ , dernière ligne) montre que dès la température ambiante environ le quart des ions oxygène

TABLEAU n° 13

série expérimentale	1	2	3	4
vol. phases gazeuse et révers. (cm ³ T. P. N.)	23, 29	21, 31	20, 95	-----
vol. phase irrévers. (cm ³) T. P. N.)	7, 38	7, 88	7, 13	-----
vol. tot. récupéré par échant. (cm ³) T. P. N.	30, 67	29, 19	28, 08	18, 14
n _g	1, 64 . 10 ²¹	1, 58 . 10 ²¹	1, 51 . 10 ²¹	0, 976 . 10 ²¹
poids de NiO (g)	0, 867	0, 867	0, 867	0, 867
vol. phase irrévers. cm ³ /gNiO T.P.N.	8, 52	9, 09	8, 23	8, 04
$\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]$ gaz % t = 0	3, 30	3, 30	3, 30	3, 30
$\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]$ gaz % t = 170 h.	2, 82	2, 64	2, 46	1, 94
$\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]$ phase ad- sorbée ré- versiblem. t = 170 h. %	2, 73	2, 56	2, 42	-----
$\left[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \right]$ phase ad- sorbée irré- versiblement %	1, 70	1, 80	1, 76	1, 80

réticulaires de NiO est capable de s'échanger avec les atomes d'oxygène du gaz carbonique au cours du processus d'échange rapide AB. Ce nombre croît avec la température et à 200°C la moitié de la surface de l'oxyde est susceptible de subir l'échange d'oxygène.

D'après ce qui a été dit précédemment, il semble possible de distinguer quatre étapes au cours de la réaction d'échange à partir des courbes des fig. 18, 19, 20:



Les indices 0, 1, 2, 3 se rapportant respectivement à chaque étape.

Le début de la réaction (partie AF) n'a pas été étudiée car le premier échantillon gazeux est prélevé seulement au bout d'une demi-heure de réaction, c'est-à-dire à la fin de cette étape. Cependant, comme l'étendue de l'échange ($(n_s)_0$ du tableau n°12) au bout d'une demi-heure s'accroît avec la température, il a été possible de calculer l'énergie d'activation correspondant à l'augmentation du nombre n_s de sites échangés ($e'_0 = 3$ kcal./mole).

La diminution rapide de la teneur en $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ de la phase gazeuse au cours des premières minutes de réaction (fig. 20) - phénomène mis en évidence sur d'autres oxydes (77, 78) - peut être due à une réaction avec une fraction de surface de l'oxyde (θ_0 du tableau n°12) très active dans la réaction d'échange. Il faut signaler cependant que l'équilibre d'adsorption n'est pas immédiat; On sait en effet (34) que l'adsorption du gaz carbonique sur une surface fraîche de NiO est rapide puisque 85 % de la quantité totale de ce gaz adsorbé à l'équilibre au bout de 24 heures sont fixés en deux minutes et que la quantité de CO_2 adsorbé irréversiblement est sensiblement la même dans un domaine de pressions compris entre 30 et 450 mm Hg (2, 3), ce qui est le cas pour les pressions envisagées dans ce travail (74 et 78 mm Hg). Cependant le fait que la majeure partie de ce gaz soit adsorbée en deux minutes ne signifie pas que l'équilibre d'adsorption soit atteint au

cours de cette première étape, c'est-à-dire après trente minutes de contact entre CO_2 et NiO .

La valeur de $(n_{\text{S.O}})$ du tableau n°12 correspond au nombre d'ions oxygène du solide qui se sont échangés au cours des trente premières minutes de réaction et représente le cinquième environ de l'échange total (n_{S}) intervenant pour les trois premières étapes.

Avec la précision de nos mesures, il semblerait que la réaction d'échange en phase gazeuse puisse être déjà suivie après une demi-heure de réaction, car les transformées des courbes cinétiques 1, 2, 3 de la fig. 19 sont linéaires pour un temps de réaction supérieur à une demi-heure (fig. 21 et 22). Le changement de pente obtenu après quatre heures de réaction environ (fig. 21) pourrait alors rendre compte d'une variation de la constante expérimentale de vitesse k_e , due à l'inhomogénéité de la surface de l'oxyde par exemple.

Après quatre heures de contact entre CO_2 et NiO , les phénomènes d'adsorption ne semblent plus perturber la réaction d'échange isotopique, un segment de droite étant obtenu pour l'étape GB (fig. 21). Une énergie d'activation $(e)_2$, basée sur les variations de $(k_e)_2$ dans le domaine de 23-50°C a été trouvée égale à 3 kcal./mole pour cette partie de la réaction. ENGELL et HAUFFE (72) utilisant un oxyde de nickel de faible surface spécifique donnent une valeur de l'énergie d'activation pour la réaction d'échange encore plus faible (zéro kcal./mole à 220°C).

Les variations de $(n_{\text{S.i}})$ représentent l'augmentation du nombre de sites susceptibles de subir l'échange en fonction de la température, pour chaque étape de la réaction (étapes 1, 2 et 3).

En considérant le phénomène global des variations de n_{S} pour les trois premières étapes, une énergie e' de 4 kcal./mole a été trouvée. Ces variations de n_{S} représentent l'augmentation du nombre de sites susceptibles de subir l'échange en fonction de la température, au cours du processus d'échange rapide AB de la fig. 19.

Il a été possible d'étudier la partie lente BC du processus d'échange isotopique de la fig. 19 dès la température ambiante. Pendant l'étape BC, la réaction se poursuit avec une vitesse très faible $((k_e)_3)$ du tableau n°12) et l'énergie d'activation basée sur les variations de $(k_e)_3$ pour cette partie de la réaction en fonction de la température a été trouvée égale à 10 kcal./mole.

Ce phénomène, plus lent que les autres, ne semble pas ralentir même après dix jours de contact entre CO_2 et NiO . Cependant, après ce temps, tous les ions oxygène superficiels ne se sont pas encore échangés avec CO_2 . L'énergie d'activation de 10 kcal./mole est plus élevée que pour les autres étapes de la réaction d'échange.

Il semble exclu que le processus d'échange lent

puisse être attribué à la diffusion des ions oxygène des couches sous-jacentes vers la surface de l'oxyde où l'échange intervient, une telle diffusion exigeant de nombreuses lacunes anioniques dans le cristal de NiO. En effet, il a été montré (76) qu'un tel phénomène de diffusion volumique nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 45 kcal./mole et des températures de réaction voisines de 1000°C.

Dans la colonne 4 des tableaux n°11 et n°12, figurent les résultats obtenus pour une réaction d'échange suivie à 200°C. A cette température, la réaction d'échange rapide AB de la fig. 19 concerne déjà 55 % de la surface de l'oxyde (tableau n°11, n_s égale $8,22 \cdot 10^{20}$). La valeur de n_s est quatre fois celle obtenue avec l'oxygène gazeux pour cette même température (voir tableau n°8). L'oxyde de nickel montre donc une activité plus grande envers le gaz carbonique au cours de la réaction d'échange isotopique d'oxygène.

L'analyse des phases adsorbées, récupérées après réaction, montre que, dans tous les cas (séries expérimentales 1, 2, 3, 4) pour un même temps de réaction (170 heures), la phase adsorbée réversiblement est moins riche en isotope $^{12}\text{C}^{16}_0^{18}_0$ que la phase gazeuse (résultats portés dans le tableau n°13). La différence entre les concentrations isotopiques de ces deux phases est d'autant plus grande que la température de réaction est plus basse. Ces résultats montrent qu'après 170 heures la réaction d'échange isotopique est plus avancée en phase adsorbée et que la désorption du gaz carbonique semble contrôler la vitesse de l'échange isotopique (partie BC des courbes de la fig. 19).

III. MECANISME DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE.

Avant de proposer un mécanisme possible pour la réaction d'échange isotopique, il est nécessaire de présenter les résultats publiés concernant l'adsorption du gaz carbonique sur l'oxyde de nickel stoechiométrique à température ambiante afin d'en obtenir des informations sur la nature des sites d'adsorption de CO_2 d'une part (Ni^{++} ou O^{--}) et sur le type de liaison adsorbat-solide d'autre part.

Le gaz carbonique s'adsorbe à température ambiante sur NiO sans que la couleur ni la conductivité électrique du solide varient (3). Bien que ce gaz soit accepteur d'électrons comme l'oxygène (48), il faut admettre que le mécanisme d'adsorption de CO_2 fait intervenir des liaisons essentiellement covalentes avec la surface de l'oxyde. La calorimétrie indique, pour l'adsorption de quantités croissantes de CO_2 à 30°C, qu'après une forte chaleur

différentielle initiale (pour les premiers incréments) (46 kcal. /mole) les chaleurs décroissent régulièrement avec l'augmentation du taux de recouvrement (80).

La quantité de CO_2 fixée irréversiblement ($9,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ sous une pression de 35 mm Hg) est adsorbée avec des chaleurs comprises entre 31 kcal. /mole et 10 kcal. /mole. Il est donc possible de décomposer la courbe de chaleur différentielle en deux parties selon les valeurs de Q ($Q = 46 \text{ kcal. /mole}$ et Q compris entre 31 et 10 kcal. /mole). D'après GRAVELLE (80) cette courbe traduirait l'existence de deux phénomènes d'adsorption . La chaleur élevée (46 kcal. /mole) correspondrait à l'interaction entre une faible quantité de CO_2 ($0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$) et les ions oxygène labiles que contient l'oxyde de nickel préparé à 200°C (cette chaleur n'est plus décelée lorsque l'oxyde est préparé à 250°C (59)). La majeure partie du gaz carbonique se fixe selon un autre mécanisme en produisant des chaleurs moins importantes.

La conductivité électrique n'étant pas modifiée, le mécanisme principal d'adsorption de CO_2 ne crée pas de trous positifs mobiles (Ni^{+++}) dans les couches superficielles de NiO .

La formation d'un carbonate superficiel a été discutée à partir des mesures de spectrographie infrarouge, faites au cours de l'adsorption de CO_2 sur des oxydes métalliques (50, 51, 81) mais semble devoir être rejetée dans le cas de l'oxyde de nickel obtenu par décomposition de l'hydroxyde (50).

Un mécanisme d'échange impliquant une adsorption dissociante du gaz carbonique du type :



doit être rejeté car il a été démontré que d'une part (42) des molécules de gaz carbonique marquée à l'isotope $^{14}\text{CO}_2$ ne peuvent pas échanger leur groupe ^{14}CO avec de l'oxyde de carbone gazeux, et que d'autre-part (voir chapitre précédent) la présence même minime d'oxygène adsorbé entraîne une variation de la conductivité électrique de NiO , ce qui n' a pas été constaté au cours de l'étude de l'adsorption de CO_2 .

L'adsorption covalente de CO_2 sur les ions nickel rend difficilement compte de l'échange isotopique d'oxygène observé. Pour l'expliquer il est possible d'envisager l'existence d'un complexe superficiel lié par exemple aux défauts du réseau cristallin et faisant intervenir un ou plusieurs ions oxygène réticulaires. Ce complexe rendrait alors compte de l'échange isotopique pour les fractions adsorbées avec des chaleurs comprises

entre 31 kcal./mole et 10 kcal./mole.

Le spectre infrarouge du gaz carbonique chimisorbé sur NiO comporte deux bandes à 1620 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} (50). Ces bandes sont analogues à celles que présentent les spectres infrarouges de nombreux bicarbonates solides. Ce résultat montre d'une part que le CO_2 doit se chimisorber sur ce solide selon deux mécanismes différents, ce que laissaient prévoir les courbes de chaleurs différentielles d'adsorption, et d'autre part que des interactions existent entre CO_2 adsorbé et les ions oxygène superficiels (50). De tels résultats ne permettent pas cependant d'expliquer les trois parties de la réaction d'échange isotopique rapide, deux mécanismes de chimisorption ne pouvant conduire au plus qu'à deux vitesses d'échange rapide.

Il faut remarquer cependant que les interactions entre CO_2 et les ions oxygène superficiels peuvent mettre en jeu des énergies différentes selon le plan cristallin sur lequel CO_2 est chimisorbé. Il est vraisemblable d'ailleurs que la chimisorption de ce gaz s'effectue sur les différents plans cristallins qui peuvent exister à la surface des cristallites de NiO, car le recouvrement de la surface par CO_2 atteint 54 % lorsque la pression est de 450 mmHg (4). La vitesse de l'échange isotopique doit être reliée à l'énergie de l'interaction entre CO_2 adsorbé et les ions oxygène voisins. Les parties FG et GB de l'échange rapide pourraient donc correspondre à la même réaction d'échange, faisant intervenir par suite les mêmes complexes superficiels entre CO_2 et les ions oxygène voisins, mais qui s'effectuerait sur deux plans cristallins différents pour lesquels les densités d'ions oxygène sont différentes, ainsi que les énergies d'interactions entre CO_2 et les ions oxygène. Enfin, l'étape AF la plus rapide de l'échange, serait expliquée par l'interaction entre le gaz carbonique et les ions oxygène les plus labiles, interaction qui produit une chaleur différentielle de 46 kcal./mole.

IV. CONCLUSIONS.

La réaction d'échange isotopique de l'oxygène du gaz carbonique avec l'oxyde de nickel a été mise en évidence dès la température ambiante. Elle comprend deux parties : un processus d'échange rapide suivi d'un processus d'échange beaucoup plus lent intervenant avec une vitesse à peu près constante.

Il n'a pas été possible d'étudier complètement la réaction d'échange au cours des premières minutes pendant lesquelles une diminution rapide de la teneur en molécules $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ est constatée en phase gazeuse.

Une fraction seulement de la surface de l'oxyde (24%) participe à l'échange rapide à température ambiante, tandis qu'à 200°C la moitié de la surface peut participer à cet échange rapide d'oxygène.

La partie lente de la réaction d'échange est due vraisemblablement à une réaction entre CO_2 et les parties beaucoup moins actives de la surface de l'oxyde, les phénomènes de diffusion volumique de l'oxygène étant exclus aux températures envisagées dans ce travail.

Deux mécanismes ont été discutés. Ils sont associés aux deux mécanismes de chimisorption du gaz carbonique. L'étape la plus rapide de l'échange devrait être associée à l'interaction entre CO_2 et les ions oxygène les plus labiles du réseau cristallin. Cette interaction a d'ailleurs été constatée par microcalorimétrie. Ce mécanisme ne permettrait l'échange que d'une très faible partie des ions oxygène réticulaires ($\Theta = 0,045$). Les étapes suivantes de l'échange rapide résulteraient d'une interaction entre les molécules de gaz carbonique adsorbées et certains ions oxygène réticulaires voisins. Ces interactions ont été démontrées par l'étude du spectre infrarouge du gaz carbonique adsorbé. Il est alors possible d'imaginer un mécanisme d'échange par interaction d'une molécule de CO_2 adsorbée avec les ions oxygène réticulaires les plus proches, la molécule de CO_2 étant adsorbée soit sur un ion nickel comme le suppose COURTOIS (50), soit sur les défauts du réseau cristallin de manière similaire à celle envisagée pendant l'étude de l'échange isotopique de CO. L'énergie de ces interactions diffère selon la nature du plan cristallin sur lequel la molécule de CO_2 est chimisorbée. La vitesse de l'échange devant probablement être reliée à l'énergie de ces interactions, un complexe de même structure, mais localisé sur des plans différents doit conduire à des vitesses d'échange isotopique différentes. C'est effectivement ce qui est constaté (étapes FG et GB de la réaction d'échange rapide _).

La phase adsorbée irréversiblement peut être responsable de l'échange isotopique d'oxygène puisque le recouvrement de la surface de l'oxyde par cette phase et la fraction de surface subissant l'échange à la température ambiante ont une valeur voisine (23 % et 24 % respectivement). Les molécules de CO_2 adsorbées irréversiblement peuvent en effet repasser en phase gazeuse après avoir subi l'échange d'oxygène car (42) si on envoie du $^{12}\text{CO}_2$ gazeux sur NiO ne contenant que du $^{14}\text{CO}_2$ adsorbé irréversiblement, il apparaît en phase gazeuse des molécules $^{14}\text{CO}_2$.

Une étude comparative, à 200°C, de l'échange isotopique d'oxygène entre CO_2 d'une part et l'oxygène gazeux d'autre part

sur un oxyde de nickel préparé dans des conditions identiques, montre que la réaction d'échange avec CO_2 est plus importante (55%) qu'avec l'oxygène gazeux (14 %).

L'augmentation de la fraction de surface participant à la réaction d'échange avec CO_2 en fonction de la température peut s'expliquer par le fait qu'une température plus élevée peut faciliter la formation du complexe superficiel, car un accroissement de la température augmente la mobilité des ions oxygène superficiels.

RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES .

Les recherches entreprises dans ce travail avaient pour but l'étude de l'interaction entre l'oxyde de nickel à grande surface spécifique et les gaz de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. La méthode utilisée a été celle de l'échange isotopique d'oxygène.

Cette méthode constitue un moyen efficace d'étude de la surface des oxydes métalliques puisqu'elle permet d'obtenir des indications sur la mobilité des ions superficiels du catalyseur et sur l'hétérogénéité de la surface. C'est pourquoi les réactions d'échange isotopique de l'oxygène 18 entre les différents gaz CO, O_2 et CO_2 , adsorbés à la surface de l'oxyde, et les ions oxygène réticulaires de NiO ont été étudiées.

L'échange d'oxygène réticulaire avec l'oxygène gazeux marqué à l'isotope 18, n'a pas été constaté à la température ambiante, mais à partir de 200°C seulement. Par contre CO et CO_2 peuvent échanger leurs atomes d'oxygène 18 dès la température ambiante, mais avec une fraction seulement de la surface de l'oxyde de nickel (environ 20 %). La réaction d'échange en phase gazeuse a été trouvée d'ordre un par rapport à la concentration en isotope 18.

Dans tous les cas, il a été constaté que la réaction d'échange se sépare en deux parties. Le processus rapide (première partie) concerne la réaction d'échange proprement dite avec les ions superficiels, soit d'une fraction de la surface à température ambiante, soit de toute la surface à 250°C (cas de l'oxygène gazeux). La fraction de surface participant à l'échange croît avec la température.

Le processus lent (deuxième partie de la réaction d'échange) n'a pas été étudié en raison de sa vitesse trop faible lorsque le processus d'échange rapide intéresse toute la surface de l'oxyde (cas de l'oxygène gazeux à 250°C). L'échange très lent est alors certainement dû à une diffusion volumique de l'oxygène dans le solide. Par contre le processus d'échange lent a été étudié lorsque la réaction d'échange rapide intéresse une fraction seulement de la surface de l'oxyde (cas de CO_2 à la température ambiante). Dans ce cas, le processus lent est certainement dû à une réaction d'échange avec les parties beaucoup moins actives de la surface de l'oxyde.

Excepté une faible fraction de la surface intervenant au cours des premières minutes de la réaction, l'échange iso-

topique d'oxygène se produit lentement aux températures envisagées dans ce travail, et l'équilibre pour le processus rapide n'est obtenu qu'après deux jours environ de contact entre les différents réactifs gazeux et le solide.

Le recouvrement de la surface de l'oxyde par CO et CO₂ adsorbés irréversiblement à la température ambiante étant du même ordre de grandeur que la fraction de surface de l'oxyde susceptible d'échanger ses ions oxygène à la même température il semble que ces fractions sont responsables de l'échange isotopique d'oxygène. De plus la réaction d'échange ne doit pas dépendre de la pression gazeuse au dessus de NiO dès que celui-ci est saturé en gaz chimisorbé de façon irréversible, ce qui a été vérifié avec l'oxygène gazeux.

Les fractions adsorbées irréversiblement, avec des chaleurs d'adsorption élevées traduisant de fortes énergies de liaison adsorbat-solide, semblent être responsables de l'échange isotopique.

Le mécanisme de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, réalisée à température ambiante, ne devrait cependant pas procéder par un équilibre d'oxydation-réduction de la surface de NiO car il est nécessaire d'élever la température jusqu'à 200°C pour que l'oxygène du solide puisse s'échanger avec l'oxygène gazeux. Ce résultat est en accord avec ceux d'autres études conduites dans ce laboratoire.

Cependant, lors de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone, une fraction de CO du mélange réactionnel, ou une fraction du gaz carbonique produit, pourrait échanger leurs atomes d'oxygène avec les ions oxygène du réseau de l'oxyde de nickel dès la température ambiante.

Enfin, la mobilité superficielle des oxygène réticulaires de l'oxyde de nickel, mise en évidence au cours de la réaction d'échange avec l'oxygène gazeux à partir de 200°C et la formation en quantité importante de gaz carbonique au cours de la réaction d'échange avec l'oxyde de carbone, dès la température de 200°C par réduction de l'oxyde, laissent supposer que les oxygène superficiels réticulaires de NiO peuvent participer au mécanisme des réactions d'oxydation catalysées par ce solide dès 200°C. Ceci laisse donc prévoir que pour une même réaction sur le même catalyseur, deux mécanismes différents peuvent intervenir, l'un à température ambiante sans participation directe de l'oxygène réticulaire du catalyseur, l'autre à température plus élevée avec participation de celui-ci.

BIBLIOGRAPHIE

1. LE BLANC M., SACHSE H.,
Z. Elektrochem 1926, 32, 204
LUNDE G.,
Z. Anorg Chem. 1927, 163, 345
FRANCOIS J.,
Compt. Rend 1950, 230, 1282 et 2183
2. TEICHNER S.J., MARCELLINI R.P., RUE P.,
Advances in catalysis 1957, IX, 458.
3. MARCELLINI R.P., RANC R.E., TEICHNER S.J.,
Actes du II^e Congrès Inter. sur la Catalyse, Paris
1960, 289, Technip.
4. RUE P., TEICHNER S.J.,
Bull. Soc. Chim. 1964, 2791, 2797
5. GRAVELLE P.C., TEICHNER S.J.,
J. Chim. Phys. 1964, 527, 533, 625, 1089, 1098.
6. BAKER M. McD., JENKINS G.I.,
Advances in Catalysis 1955, VII, I.
7. DELL R.M., STONE F.S., TILEY P.F.,
Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 201
PARRAVANO G., BOUDART M.,
Advances in Catalysis 1955, VII, 50.
8. GARNER W.E.,
J. Chem. Soc. 1947, 1239.
GARNER W.E., STONE F.S., TILEY P. F.,
Proc. Roy Soc. 1952, A 211, 472.
9. MORITA N., TITANI T.,
Bull. Chem. Soc. Japan, 1938, 13, 357, 601, 656.
MORITA N., TITANI T.
Bull. Chem. Soc. Japan 1939, 14, 9, 520.
Bull. Chem. Soc. Japan, 1940, 15, 1, 47, 71
Bull. Chem. Soc. Japan, 1942, 17, 217.
MORITA N.,
J. Chem. Soc. Japan 1942, 63, 659.
10. ALLEN J.A., LAUDER I.,
Nature, 1949, 164, 142.
11. KARPACHEVA S.M., ROZEN A.M.
Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1949, 68, 1057.
Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1951, 81, 425.
Zhur. Fiz. Khim. 1953, 27, 146.
VASILEV V.N., ELOVICH S.Y., MARGOLIS L.Y.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 1956, 101703.

12. KEIER N. P.,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1956, 9, 283-9
13. KLIER K.
Actes du II^e Congrès Intern. de catalyse Paris 1960
323, Technip.
14. WINTER E. R. S., HOUGHTON G.,
Mass spectrometry (Instut. of Petroleum, London)
1950, 40, 1271.
Disc. Faraday Soc. 1950, 8, 231.
WINTER J. Chem. Soc. 1950, 1170.
WHALLEY E., WINTER E. R. S.
J. Chem. Soc. 1950 1175.
HOUGHTON G., WINTER E. R. S.,
J. Chem. Soc. 1954, 1509.
BARNARD J. A. WINTER E. R. S., BRISCOE H. V. A.,
J. Chem/Soc. 1954, 1517.
WINTER E. R. S.
J. Chem. Soc., 1954, 1522, 3342.
J. Chem. Soc. 1955, 2726, 3824.
J. Chem. Soc. 1964, Suppl. I. 5781.
"Chemisorption", 1956, 189, Butterworths, London
15. DZISJAK A. P., BORESKOV G. K. KASATKINA L. A. KOCHURIKIN
V. E.
Kinetika i kataliz, 1961, 2, 386, 727 .
DZISJAK A. P., BORESKOV G. K., KASATKINA L. A.,
Kinetika i Kataliz 1962, 3, 81.
Kinetita i Kataliz, 1963, 4, 388.
BORESKOV G. K., GORGORAKI V. I., KASATKINA L. A.,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1963, 150, 570.
16. KEIER N. P.,
Kinetita i lataliz 1960, I, 221.
17. POPOVSKZ V. V., BORESKOV G. K.,
Izd. vo AN SSSR, M, 1960, 10, 67.
18. MERLIN A., TEICHNER S. J.,
Compt. Rend., 1953, 236, 1892.
19. TEICHNER S. J., MORRISON J. A.,
Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 961.
20. KLIER K., HERMAN Z.,
Coll. Czechoslov. Chem., 1964, 29, (10)2556-58.
21. WINTER E. R. S.,
J. Chem. Soc. 1964, Suppl. I. 5781-99.
22. WINTER E. R. S.
J. Chem. Soc. 1954, 1522.
J. Chem. Soc. 1955, 3824.

23. MARGOLIS L. J., KISELEV V. A.,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 1960, 130, 1071.
BORESKOV G. K., KASATKINA L. A.,
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1963, 150, 570.
24. WINTER E. R. S.
Advances in Catalysis, 1958, X, 196.
25. BORESKOV G. K.,
Advances in Catalysis, 1963, XV, 285.
26. Klier K., NOVAKOVA J., JIRU P.,
J. of. Catalysis (USA) 1963, 2, (6), 479-484.
27. McKAY,
Nature, 1938, 142, 997.
28. HOUGHTON G., WINTER E. R. S.
J. Chem. Soc., 1954, 1513.
29. HOUGHTON G.,
Thésis London, 1949, 54.
30. BAILLY J. C.,
Thèse Lyon, 1966, n°170.
31. RAVOIRE J.,
Thèse Lyon, 1958, n°162.
32. RICHARD J.,
Thèse Lyon, 1962, n°127.
33. MARCELLINI R. P.,
Thèse Lyon, 1959.
34. RUE P.,
Thèse Lyon, 1963, n°147.
35. BRANDNER J. D., UREYH C.,
J. Chem. Soc. Phys. 1945, 13, 351.
36. WINTER E. R. S.,
J. Chem. Soc. 1950, 1172.
37. GRAVELLE P. C., TEICHNER S. J.
J. Chim. Phys. 1964, 1101.
38. Klier K.,
Coll. Czechosl. Chem. 1963, 28, 2996-3004.
39. TURLIER P., ELSHOBKEY G., GRAVELLE P. C., TEICHNER S. J.
TRAMBOUZE Y.,
J. Chim. Phys., (sous presse)
40. GRAVELLE P. C., ELSHOBKEY G., URBAIN H.,
Compte rendu Acad. sc. Paris 1966, 262 c, 549.
41. WINTER E. R. S.
J. Chem. Soc., 1964, 5790.
42. Klier K., JIRATOVA M.,
Third Inter. Congress on catalysis, Amsterdam, 1964
43. GARNER W. E., GRAY T. J., STONE F. S.,
Proc. Roy. Soc. 1949, 197 A, 294, 314.

44. KEIER N. P., KUTSEVA L. N.,
Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Chim.-Nauk 1959, n°5
45. WINTER E. R. S.,
J. Chem. Soc. 1955, 2726.
46. DRY M. E., STONE F. S.,
Dis. Faraday Soc. 1959, 28, 192.
47. KLIER K.,
Coll. Czechosl. Chem. 1963, 28, 3002.
48. PARRAVANO G., DOMENICALI C. A.,
J. Chem. Phys. 1957, 26, 359.
49. GRAVELLE P. C., TEICHNER S. J.,
J. Chimie Phys., 1964, 529.
50. COURTOIS M., TEICHNER S. J.,
J. Catalysis, 1962, I, 121-135.
51. MILLIER F. A., WILKINS C. H.,
Anal. Chem. 1952, 24, 1253.
52. THOMPSON B. A.,
Thesis Rensselaer Inst. Polyt., Troy, N. Y. 1962.
53. O'KEFFE M., MOORE W. J.,
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1438-1440.
54. WINTER E. R. S.,
Dis. Faraday Soc. 1959, 28, 183.
SAMAHA E.,
Bull. Soc. Chim., (sous-presse)
55. COUE J.,
Thèse Lyon 1963 n°149, 46.
56. SAMAHA E.,
Bull. Soc. Chim. (sous presse)
57. SAMAHA E.
Thèse Lyon, 1963, n°301, 77.
58. CHARMAN H. B., DELL R. M., TEALE S. S.,
Trans. Faraday Soc. 1963, 59, 453.
59. ELSHOBKEY G., GRAVELLE P. C., TEICHNER S. J.
90è Congrès Nat. des Soc. Savantes Nice 1965
Colloque Intern. C. N. R. S. Marseille 1965.
60. BORESKOV G. K.,
Kinetika i Kataliz, 1960, I, 566.
61. WINTER E. R. S.,
Chemisorption (Garner ed.) Butterworths London 1956. 194
62. BORESKOV G. K.,
Adv. in Catalysis 1963, 15, 294.
63. BAILLY J. C., TEICHNER S. J.,
Bull. Soc. Chim., (sous presse)
64. GARNER W. E., GRAY T. J., STONE F. S.,
Dis. Faraday Soc., 1950, 8, 246, 331.

65. BEVAN D.J.N., SHELTON T.J. ANDERSON J.S.,
J.Chem.Soc. 1948, 1728.
66. KUCHYNKA K., KLIER, K.,
Coll.Czechos.Chem. 1963, 28, 148.
67. GRAVELLE P.C., TEICHNER S.J.,
J.Chim. Phys. 1964, 61, 527.
68. GRAY T.J. DARBY P.W.,
J.Phys.Chem., 1956, 60, 201-209.
69. BEVAN D.J.N., ANDERSON J.S.,
Dis. Faraday Soc. 1950, 8, 238.
70. DELL R.M., STONE F.S.,
Trans. Faraday Soc. 1954, 50, 501.
71. HABER J., STONE F.S.
Trans. Faraday Soc. 1963, 59, 192.
72. ENGEL H.J., HAUFFE K.,
Z.Elektroch. 1953, 773.
73. WINTER E.R.S.,
Dis. Faraday Soc. 1959, 28, 184.
74. BORESKOV G.K.,
Adv.in Catalysis, 1963, 15, 304.
75. WINTER E.R.S.,
J.Chem.Soc. 1955, 3830.
76. SHI CHOI J., MOORE W.J.,
J.Chem.Phys., 1962, 66, 1308-1311.
77. KASATKINA L.A., ANTOSHIN G.V.
Kinetika i Kataliz, 1963, 4 (2), 252-259.
78. TITANI T., KIYOURA T. ADACHI A.,
Bull.Chem.Soc.Japan 1965, 38 (12) , 2075-2078.
79. BIELANSKI A., DEREN J., SLOCZTNSKI J.,
Z.Phys.Chem. N.F., 24/1960.
80. GRAVELLE P.C., TEICHNER S.J.,
J.Chim. Phys. 1964, 530.
81. EISCHENS R.P., PLISKIN W.A., FRANCIS S.A.,
J.Chem.Phys. 1954 , 22 , 1786 .
J.Phys. Chem. 1956, 60 , 194.
Adv. in catalysis 1957, 9, 662.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>Chapitre I.</u>	
<u>ETUDE MATHEMATIQUE DE LA REACTION</u> <u>D'ECHANGE</u>	5
1. - Généralités sur la réaction d'échange	5
2. - Ordre de la réaction d'échange	6
3. - Relation mathématiques caractérisant l'échange isotopique	8
4. - Conclusions	12
 <u>Chapitre II.</u>	
<u>APPAREILLAGE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	13
I. Appareillage	13
1 Dispositif d'obtention du vide	13
2 Dispositif de préparation et de stockage des gaz.	13
. Oxygène	
. Gaz carbonique	
. Oxyde de carbone	
3 Enceinte réactionnelle	17
4 Trompe à chute	17
II. Matières premières	17
1 Oxyde de nickel	17
2 Oxygène	22
3 Gaz carbonique	22
4 Oxyde de carbone	22
III. Techniques expérimentales	23
1 Introduction du gaz dans le réacteur	23
2 Spectrométrie de masse	27
 <u>Chapitre III.</u>	
<u>ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE DE</u> <u>^{18}O DE L'OXYDE DE CARBONE AVEC LES IONS OXYGE-</u> <u>NE DE NiO.</u>	30
I. Etude expérimentale de la réaction d'échange	30

	Pages
1. Cinétique de la réaction à température ambiante	33
2. Récupération des phases adsorbées	36
II. Discussion des résultats expérimentaux	38
1. Réaction d'échange isotopique	38
2. Formation de gaz carbonique	39
III. Mécanisme de la réaction d'échange isotopique.	43
IV. Conclusions	47

Chapitre IV.

<u>ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE DE L'OXYGENE GAZEUX AVEC LES IONS OXYGENE DE NiO</u>	49
I. Etude expérimentale de la réaction d'échange....	49
1. Expérience préliminaires	49
2. Cinétique de la réaction à 250°C.	53
3. Energies d'activation	57
4. Seuil de la sensibilité de la réaction	59
5. Analyse des phases adsorbées	59
6. Activité de NiO.....	65
II. Discussion des résultats expérimentaux	67
III. Mécanisme de la réaction d'échange isotopique...	71
IV. Conclusions	75

Chapitre V.

<u>ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE ISOTOPIQUE DE ^{18}O DU GAZ CARBONIQUE AVEC LES IONS OXYGENE DE NiO.</u>	77
1. Etude expérimentale de la réaction d'échange	77
1. Cinétique de la réaction d'échange à température ambiante	77
2. Energies d'activation.....	84
3. Cinétique de la réaction à 200°C.....	86
4. Analyse des phases adsorbées	91

	Pages
II. Discussion des résultats expérimentaux.	91
III. Mécanisme de la réaction d'échange isotopique.	95
IV. Conclusions	97
<u>RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES</u>	100
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	102

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDE DES REACTIONS D'ECHANGE ISOTOPIQUE HOMOMOLECULAIRE
SUR LES OXYDES METALLIQUES

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury,

Le Doyen de la Faculté des Sciences

MM. M. PRETTRE
S. TEICHNER
E. ROTH
Y. TRAMBOUZE

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 19 septembre 1966

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. LOUIS

